

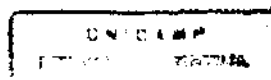
Contribuição ao estudo da absorção infravermelha por
modos localizados do íon H^- em cristais de $CaF_2:Er^{3+}:H^-$,
 $CaF_2:Dy^{3+}:H^-$ e $CaF_2:Y^{3+}:H^-$, utilizando-se um laser de CO_2 .

ELZA DA COSTA CRUZ VASCONCELLOS

Orientador: Prof. Dr. SÉRGIO P.S. PORTO

Abril / 1978

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wa-
taghin" da Universidade Estadual de Campinas, co-
mo parte dos requisitos para a obtenção do título
de Doutor em Física.



Ao José Inácio

À minha mãe

À memória de meu pai

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço ao Prof. Dr. Sérgio P.S. Porto, orientador da tese, a paciência e a confiança demonstradas durante os percalços ocorridos e que impediram por diversas vezes um desenvolvimento contínuo do trabalho e a sua conclusão mais imediata. Interagindo com o Prof. Sérgio, além de me haver beneficiado de sua / vasta experiência nas artes da física, acredito também haver com ele compreendido quando separar, com humildade e humanismo, o objetivo do trabalho científico daqueles outros que muitas vezes com ele se mesclam e com ele se confundem.

Agradeço ao Prof. Dr. W.L. Faust a oportunidade de trabalhar em seu laboratório na University of Southern California e com ele participar das pesquisas envolvidas na obtenção de lasers de CO_2 com um número recorde de linhas, além das boas condições / de estabilidade, em potência e em frequência, conseguidas. Foi também de sua sugestão o assunto deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Long Chi Lee o assessoramento por ele prestado durante a construção do laser, além do acompanhamento na obtenção e discussão de dados experimentais, durante certa fase do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Y. Ernesto Nagai, pela amizade e companheirismo demonstrados em diversas ocasiões em que foi necessário despender esforços enormes para conseguir e utilizar em tempo exíguo, equipamento criogênio necessário ao trabalho.

Agradeço ao meu marido Prof. Dr. José Inácio Cotrim Vasconcellos, inúmeras e repetidas discussões sobre problemas de sa

turação da absorção de radiação eletromagnética por um sistema de dois níveis, durante a análise de efeitos não lineares na absorção, observados neste trabalho. A ele também agradeço a paciente e compreensiva expectativa pelo término do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Alberto da S. Lima, o carinho e o detalhe com que leu este trabalho, dos quais resultaram inestimáveis contribuições no tocante à interpretação de certos resultados experimentais, além de valiosas sugestões para uma apresentação mais clara e precisa do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Artemio Scalabrin por discussões preliminares, leitura do trabalho e constante apoio resultante / de uma amizade e um companheirismo de muitos anos de interesse / profissional paralelo.

Agradeço ao Prof. Dr. Alvin Elliot Kiel por discussões e conversas mantidas sobre o trabalho.

Agradeço ainda a todos os colegas, e amigos que de alguma forma, certamente contribuíram para tornar possível a conseção do trabalho, e que aqui não foram especificamente citados; à desenhista Selma Craveiro Gusmão pelas figuras, à nossa secretária Arani Lotufo Lente pelo cuidadoso trabalho de datilografia.

Finalmente, agradeço à CAPES e à FAPESP que contribuíram com o indispensável apoio financeiro requerido na fase preliminar do trabalho.

I N D I C E

	Página
Capítulo I - INTRODUÇÃO GERAL	1
Capítulo II - TEORIA	8
II.1 - Introdução à absorção no infravermelho devida a <i>modos localizados</i>	8
II.2 - <i>Modos localizados</i> do íon H^- em cristais de $CaF_2:H^-$ e $CaF_2:TR^{3+}:H^-$	10
A . H^- em simetria T_d	17
B . H^- em simetria C_{4v}	21
C . H^- em simetria C_{3v}	26
II.3 - Modelo teórico para a absorção por um <i>modo localizado</i> incluindo o efeito de saturação da transição	31
Capítulo III - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL	39
III.1 - Laser de CO_2	39
A . Introdução	39
B . Construção do laser de CO_2	50
C . Laser de CO_2 em operação contínua ("CW")	54
D . Laser de CO_2 em operação pulsada por chaveamento Q ("Q-switched")	59
III.2 - Criostatos	62
III.3 - Detecção	62

		Página
Capítulo	IV - A EXPERIÊNCIA E SEUS RESULTADOS	69
	IV.1 - Preparação das amostras	69
	IV.2 - Montagem da experiência	71
	IV.3 - Medidas de transmissão	75
	A . Identificação de <i>modos localizados</i> nas amostras estudadas	77
	B . Estudo da transmissão em função da temperatura do cristal, para uma dada frequência fixa do laser	83
	B.1. Modos C_{4v}	83
	B.2. Modos T_d	90
	C . Estudo da transmissão em função da intensidade para uma frequência fixa do laser	98
Capítulo	V - ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS ..	107
	V.1 - Considerações sobre a dependência das características dos <i>modos localizados</i> com a temperatura das amostras	107
	A . Modos C_{4v}	112
	B . Modos T_d	114
	V.2 - Considerações sobre os efeitos da intensidade do feixe do laser sobre a transmissão nas várias amostras	116
	A . Introdução	116
	B . Considerações gerais sobre absorção por um cristal	116
	V.3 - Conclusões finais	131
Apêndice	136
Referências	138

LISTA DE FIGURAS

Figura

Página

- II.1 - a) Rede do cristal de CaF_2 puro;
 b) Rede do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$ com
 compensação de carga do íon TR^{3+} por
 um íon F^- em simetria C_{4v} ;
 c) Rede do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$ com
 compensação de carga do íon TR^{3+} por
 um íon F^- em simetria C_{3v} 11
- II.2 - a) Rede do cristal de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, com o
 íon H^- em simetria T_d ;
 b) Rede do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ com
 compensação de carga do íon TR^{3+} por
 um íon H^- em simetria C_{4v} ;
 c) Redes do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ com
 compensação de carga do íon TR^{3+} por
 um íon H^- em simetria C_{3v} 13
- II.3 - Diagrama de níveis de energia para o
 oscilador anarmônico H^- em simetria T_d 18
- II.4 - Diagrama de níveis de energia para o
 oscilador anarmônico H^- em simetria O_h 23
- II.5 - Diagrama de níveis de energia para o
 oscilador anarmônico H^- em simetria C_{4v} 27
- II.6 - Diagrama de níveis de energia para o
 oscilador anarmônico H^- em simetria C_{3v} 29

Figura		Página
III.1	- Modos fundamentais de oscilação da molécula de CO_2	41
III.2	- Diagrama de energia de níveis vibracionais das moléculas de CO_2 e de N_2 , e transições entre os níveis que tomam parte no funcionamento do laser.....	43
III.3	- Cavity de descarga para o laser de CO_2 e montagem experimental para registro de frequência e potência.....	51
III.4	- Esquema do circuito utilizado na alimentação do laser.....	53
III.5	- Representação das frequências e correspondentes intensidades de potência da banda $00^01 - [10^00, 02^00]_{\text{I}}$ observadas em funcionamento contínuo ("CW").....	57
III.6	- Representação das frequências e correspondentes intensidades de potência da banda $00^01 - [10^00, 02^00]_{\text{II}}$ observadas em funcionamento contínuo ("CW").....	58
III.7	- Esquema do circuito utilizado para girar a rede do laser de CO_2 operando com chaveamento Q.....	60
III.8	- Traços típicos de pulsos do laser de CO_2	61
III.9	- Detector e circuito de polarização típico daquele usado na detecção de radiação do laser de CO_2	64

Figura

Página

IV.1	-	Montagem da experiência.....	72
IV.2	-	Medidas de intensidade do pulso do laser de CO_2 (quando sintonizado na linha $\text{R}(4)(964,6\text{cm}^{-1})$): (a) através do orifício vazio, e (b) através da amostra de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$, à temperatura $T \sim 80^\circ\text{K}$	74
IV.3	-	Transmissão versus temperatura da amostra. Amostra : $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$. Irradiação: —x—x— linha $\text{P}(30)(1037,2\text{cm}^{-1})$; — . — . — linha $\text{P}(32)(1035,3\text{cm}^{-1})$	84
IV.4	-	Transmissão versus temperatura da amostra. Amostra : $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$. Irradiação : — . — . — linha $\text{P}(38)(1029,5\text{cm}^{-1})$; —x—x— linha $\text{P}(36)(1031,7\text{cm}^{-1})$; — o — o — linha $\text{P}(34)(1033,6\text{cm}^{-1})$; — Δ — Δ — linha $\text{P}(32)(1035,3\text{cm}^{-1})$.	88
IV.5	-	Transmissão versus temperatura da amostra. Irradiação : linha $\text{R}(2)(963,3\text{cm}^{-1})$ Amostras : — . — . — $\text{CaF}_2:\text{H}^-$; — x — x — $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$; — Δ — Δ — $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$; — o — o — $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$.	91
IV.6	-	Transmissão versus temperatura da amostra (escala logarítmica na transmissão). Irradiação : linha $\text{R}(2)(963,3\text{cm}^{-1})$. Amostras : — . — . — $\text{CaF}_2:\text{H}^-$; — x — x — $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$; — o — o — $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$; — Δ — Δ — $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$	92

- IV.7. - Transmissão versus temperatura da amostra. Irradiação : linha R(4)(964,6cm⁻¹)
 Amostras : — . — . — CaF₂:H⁻; —x—x—
 CaF₂:Dy³⁺:H⁻; —Δ—Δ— CaF₂:Er³⁺:H⁻;
 —o—o— CaF₂:Y³⁺:H⁻ 93
- IV.8 - Transmissão versus temperatura da amostra (escala logarítmica na transmissão)
 Irradiação : linha R(4)(964,6cm⁻¹).
 Amostras : — . — . — CaF₂:H⁻; —x—x—
 CaF₂:Dy³⁺:H⁻; —Δ—Δ— CaF₂:Er³⁺:H⁻;
 —o—o— CaF₂:Y³⁺:H⁻ 94
- IV.9 - Transmissão versus temperatura da amostra. Irradiação: linha R(6)(966,3cm⁻¹)
 Amostras: — . — . — CaF₂:H⁻; —x—x—
 CaF₂:Dy³⁺:H⁻ 95
- IV.10 - Transmissão versus temperatura da amostra (escala logarítmica na transmissão)
 Irradiação: linha R(6)(966,3cm⁻¹). Amostras : — . — . — CaF₂:H⁻; —x—x—
 CaF₂:Dy³⁺:H⁻ 96
- IV.11 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação: linhas (a) P(38)(1029,5cm⁻¹);
 (b) P(36)(1031,7cm⁻¹); (c) P(34)(1033,6cm⁻¹).
 Amostras : —Δ—Δ— CaF₂:Dy³⁺:H⁻;
 —x—x— CaF₂:H⁻, à temperatura T = 77°K. 99

- IV.12 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação: linhas (a) P(36)(1031,7cm⁻¹); (b) P(34)(1033,6cm⁻¹) ; (c) P(32)(1035,3cm⁻¹). Amostras : — . — . — CaF₂:Dy³⁺:H⁻ ; —x—x— CaF₂:H⁻, à temperatura T = 90°K. 100
- IV.13 - Medidas de intensidade do pulso do laser (quando sintonizado na linha P(34)(1033,6cm⁻¹), com 17 atenuadores : (a) através do orifício vazio, (b) através da amostra de CaF₂:Dy³⁺:H⁻ e (c) através da amostra de CaF₂:H⁻, à temperatura T ~ 80°K 102
- IV.14 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação: linha R(4)(964,6cm⁻¹) . Amostras : —▲—▲— CaF₂:Dy³⁺:H⁻ ; —x—x— CaF₂:H⁻ 103
- IV.15 - Transmissão versus frequência. Irradiação : linhas P(40)(1027,6cm⁻¹) ; P(38)(1029,5cm⁻¹) ; P(36)(1031,7cm⁻¹) ; P(34)(1033,6cm⁻¹) ; P(32)(1035,3cm⁻¹) ; P(30)(1037,2cm⁻¹). Amostra : CaF₂:Dy³⁺:H⁻ à temperatura de: — . — . — 20°K; —▲—▲— 80°K e —x—x— 150°K. . . . 104
- IV.16 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação : linha R(40)(987,7cm⁻¹) Amostras : —▲—▲— CaF₂:Dy³⁺:H⁻ e —x—x— CaF₂:H⁻, à temperatura T ~ 77°K 106

Figura

Página

- V.1 - Largura de linha versus temperatura
para o modo C_{4v} observado no cristal
de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ 111
- V.2 - Frequência de pico versus temperatura
para o modo C_{4v} observado no cristal
de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ 113
- V.3 - Condutividade térmica do cobre em fun
ção da temperatura. 125

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
II.1	- Tabela de caracteres para o grupo T_d ...	19
II.2	- Tabela de caracteres para o grupo O_h ...	22
II.3	- Tabela de caracteres para o grupo C_{4v} ...	25
II.4	- Tabela de caracteres para o grupo C_{3v} ...	28
III.1	- Linhas do laser de CO_2 contínuo observadas nas Refs. 17, 33 e 34 e no presente trabalho	56
III.2	- Linhas do laser de CO_2 "Q-switched", observadas no presente trabalho.	59
III.3	- Frequências do laser de CO_2 com chaveamento Q ("Q-switched"), identificadas no presente trabalho	65
IV.1	- Frequências da radiação incidente nas quais se observaram os maiores níveis de absorção nas várias amostras estudadas, mantidas à temperatura de $77^\circ K$ (ver texto). Dã-se também, os valores correspondentes obtidos em outro trabalho, e a simetria atribuída aos vários modos de absorção	79

Tabela

Página

V.1 -	Larguras de linha para o modo C_{4v} observado no $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$, em função da temperatura	109
V.2 -	Frequência de pico para o modo C_{4v} observado no $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$, em função da temperatura	112

R E S U M O

Relatamos contribuições originais ao estudo de *modos localizados* de íons H^- em cristais de fluoreto de cálcio (inicialmente puros ou dopados com os terras-raras Er^{3+} , Dy^{3+} e com Y^{3+}) hidrogenados. Investigamos, no regime de altas potências, efeitos da temperatura da amostra e da intensidade do feixe incidente sobre as características da absorção ressonante, no IV, devida aos *modos localizados* do íon H^- . Um laser de CO_2 , operando com chaveamento Q com pulsos de 600nseg e alguns kw de potência em cada linha foi, então, especialmente construído para esta experiência.

Observamos o deslocamento das frequências fundamentais dos modos em função da temperatura a que foram submetidas as amostras no intervalo de $20^\circ K$ a $240^\circ K$. Explorando este efeito conseguimos localizar e identificar, essencialmente, todas as linhas de absorção encontradas anteriormente em trabalho⁽¹⁾ de espectroscopia IV comum (baixas intensidades), em cristais de $CaF_2:TR^{3+}:H^-$, associadas ao íon H^- em sítios de simetria C_{4v} e T_d . Para isto, fixamos uma particular linha do laser, quase ressonante com a frequência do *modo localizado*, e pela variação da temperatura da amostra a colocamos em ressonância com a frequência do modo.

Particularmente um estudo sistemático da absorção por um *modo localizado* com simetria C_{4v} da amostra de $CaF_2:Dy^{3+}:H^-$ revelou : a) uma mudança gradual da forma da linha de absorção de um perfil tipicamente gaussiano a baixas

temperaturas para um perfil lorentziano a temperatura mais altas; b) um alargamento da linha de absorção com o aumento da temperatura o qual pôde ser definido a partir de nossos resultados experimentais, em termos da dependência :

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 + aT^n, \quad \text{para } T \geq 80^\circ\text{K}$$

com $\Delta\omega_0 = 1\text{cm}^{-1}$, $a = 2,6 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1,5}$ e $n = 1,5$; c) um deslocamento térmico da frequência de pico do *modo localizado*, com uma dependência na temperatura T , expressa, a partir dos nossos dados experimentais, por

$$\omega_T = \omega_{T_0} + \alpha(T - T_0), \quad \text{para } T \geq 65^\circ\text{K}$$

com $\alpha = -4,7 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}/^\circ\text{K}$ e T_0 arbitrário porém $\geq 65^\circ\text{K}$. Tal dependência é consistente com um deslocamento térmico devido basicamente ao processo de expansão térmica da rede da matriz cristalina.

Investigando o *modo localizado* com simetria T_d , no cristal de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ (puro), cuja frequência à 77°K é de $\sim 963,3\text{cm}^{-1}$, constatamos a presença de um modo adicional, não reportado anteriormente, para o qual registramos uma frequência de $966,3\text{cm}^{-1}$ à 140°K . Tentativamente o associamos a uma linha satélite da transição fundamental originária de acoplamento do íon H^- à impureza espúria, ou à vacância, em sítios do $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ onde a simetria T_d é quebrada pelos citados acoplamentos.

Constatamos ainda a presença de efeitos não lineares no comportamento da absorção em função da intensidade do laser, pelos modos C_{4v} dos sistemas $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$. Estes foram observa-

dos com maior detalhe na amostra de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e apresentam as seguintes características : a) a "baixas" intensidades ocorre um aumento na transmissão o qual associamos a um aquecimento local da amostra pelo feixe do laser ocasionando um deslocamento da frequência de pico do modo, com a consequente variação na transmissão; b) a altas intensidades o aumento observado na transmissão, é por nós explicado pela preponderância sobre aquele efeito térmico, dos efeitos associáveis ao aparecimento da saturação da absorção do feixe pela amostra.

A B S T R A C T

This work reports original contributions to the study of *localized modes* of H^- ions diffused into nominally pure calcium fluoride crystals and into calcium fluoride crystals doped with rare earth (TR) ions (Er^{3+} , Dy^{3+}) and with Y^{3+} . We investigated the effects of the temperature of the sample and the intensity of the incident beam upon the characteristics of the IR resonant absorption induced by the H^- ions, under high power irradiation. A CO_2 Q-switch operated laser with 600nsec pulses of a few kW of peak power in each frequency line, highly stable in both power and frequency, was designed and constructed for this experiment.

We observed the shift on the fundamental frequency modes as a function of sample temperature on the range 20° to $240^\circ K$. We were then able to tune in and identify essentially all the absorption lines reported previously on a conventional (low intensities) IR spectroscopic work⁽²⁵⁾ on $CaF_2:TR^{3+}:H^-$. These were associated with the localized vibrations of H^- ions in sites of C_{4v} and T_d symmetries in the $CaF_2:TR^{3+}$ lattice. For the assignment of the lines we fixed a particular laser line in near resonance with the frequency of the *localized mode* and proceeded a finer tuning by varying the sample temperature.

From a systematic study of a C_{4v} *localized mode* absorption made on the $CaF_2:Dy^{3+}:H^-$ sample we observed : a) a gradual change of the lineshape of the mode from a gaussian /

type at low temperatures to a lorentzian type at higher temperatures; b) a broadening of the absorption line with the increase of the sample temperature which could be expressed as

$$\omega_T = \omega_{T_0} + \alpha (T - T_0), \text{ for } T \geq 65^\circ\text{K}$$

with $\alpha = -4,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{K}$ e T_0 arbitrary but $\geq 65^\circ\text{K}$. Such a dependence is consistent with a thermal shift which can be ascribed to the thermal expansion of the lattice of the crystal matrix.

During the study of the *localized mode* absorption of the T_d symmetry mode in the $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ crystal whose frequency at 77°K is $\sim 963,3 \text{ cm}^{-1}$ we found an additional mode not previously reported for which we assigned a frequency of $966,3 \text{ cm}^{-1}$ at 140°K . We considered it as a satellite line of the fundamental transition associated with the vibration of pairs such as (H^- -impurity), (H^- - vacancy) in sites of the $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ lattice where the T_d / symmetry was broken by the coupling of the H^- ion to the other element of the pair .

We observed also the presence of non-linear effects / in the behaviour of the absorption due to the C_{4v} modes in the $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ crystals as a function of laser intensity. These / were observed in greater detail in the $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ sample and had the following characteristics : a) at low intensities ex -
cess there is a decrease in the transmission which was asso -
ciated with a local heating of the sample by the laser beam /
causing a shift on the frequency of the mode with its corre -

sponding tuning into the fixed laser frequency thus determining the observed decrease on the transmission of the IR beam / through the sample; b) at high intensities the observed in - crease in the transmission was satisfactorily explained by assuming predominance of the effects associated to absorption saturation over those related to the local heating of the / sample.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL

A literatura científica tem registrado nos últimos dez anos ^(1 - 31) um recrudescimento no interesse em conhecer - se com mais detalhes o comportamento das propriedades de cristais de halogenetos alcalinos e de halogenetos alcalinos terrosos quer puros quer dopados com impurezas, em função de parâmetros externos passíveis de estrito controle como temperatura, pressão, tipo e concentração de defeitos, etc. Por outro lado vários problemas de espectroscopia, de grande interesse quer do ponto de vista acadêmico quer pelas suas implicações tecnológicas, puderam ser objeto de estudo, em condições experimentais não acessíveis no passado, com o advento de lasers a gás operando em regime de altas potências. Em particular isto é verdade na região do infravermelho onde, com o uso de lasers de potência, estudos de espectroscopia fina de modos vibracionais tornaram possível o acompanhamento sistemático da variação de certas propriedades exibidas por defeitos em matrizes cristalinas, trazendo à tona novos e interessantes efeitos não-lineares ⁽¹⁷⁾.

No caso particular da matriz de CaF_2 o elevado número de trabalhos recentes ^(21 - 29) tornam evidente o interesse em conhecer-se melhor as propriedades deste material, e de alguns isomorfos, quando os dopamos com impurezas trivalentes terras-raras e nele incorporamos íons H^- . Nestas condições muitos dos íons H^- migram para posições intersticiais na rede e servem como compensadores de carga dando origem a modos de absorção no IV cujo estudo sob condições de média e alta excitação constitui o escopo básico do presente trabalho.

É fato amplamente conhecido as profundas alterações que a introdução de impurezas determina sobre o espectro de absorção de um cristal. Assim, a presença de impureza H^- em cristais de halogenetos alcalinos dá origem ao aparecimento de forte absorção na região do infravermelho associada com este defeito que substitui, em alguns sítios, o anion da rede originalmente perfeita. Conhecido na literatura como "centro U" e confirmado experimentalmente por Schaefer⁽³²⁾, em 1960, este tipo de defeito fôra considerado, anos antes, por Lifshits^(33,34,35). Nestes trabalhos ele estudou do ponto de vista teórico os efeitos sobre as propriedades dinâmicas dos cristais, tais como modificações nos seus modos normais de vibração, que decorriam da introdução de impurezas. Entre suas conclusões está, por exemplo, a de que defeitos associados à presença de um átomo bastante leve ou que se ligasse mais fortemente aos outros átomos da rede do que os próprios átomos da rede entre si, dariam origem a um modo de vibração cuja frequência seria maior do que qualquer das frequências normais de vibração da rede do cristal puro e cuja amplitude de deslocamento decairia rapidamente com o aumento da distância ao defeito, isto é, um modo localizado. Uma intensa absorção induzida pela presença do defeito, pode pois ser esperada quando o cristal é irradiado com radiação de frequência coincidente com a deste modo.

A partir do trabalho de Schaefer⁽³²⁾ o estudo de modos localizados devido a impurezas passou a ser amplamente explorado. Em particular as vibrações localizadas do íon H^- em cristais de CaF_2 puro hidrogenado ($CaF_2:H^-$), foram estudadas por Elliott et al.⁽³⁶⁾ e Lee e Faust⁽¹⁷⁾. Também a absorção con

vencional (baixas potências) no infravermelho devida a *modos localizados* do hidrogênio em cristais de CaF_2 dopados com íons trivalentes de terras raras e hidrogenados ($\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$) foram tratados por Jones et al.^(24,25) e Newman⁽²⁶⁾.

Elliott et al.⁽³⁶⁾ obtiveram o espectro de absorção de cristais de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ na região de 1 a $17\mu\text{m}$ e determinaram não apenas as frequências dos *modos localizados* do íon H^- ativos no IV mas também, pela análise da configuração espectral, inferiram a simetria das posições ocupadas pela impureza. Seu espectro mostrava a existência de 4 linhas principais : uma transição fundamental, uma transição de segundo harmônico e duas transições de terceiro harmônico condizentes, portanto, com a atribuição de simetria T_d para a posição ocupada pelo íon H^- (Cap.II), isto é, que nesta posição este íon move-se num potencial com simetria tetraédrica, criado pelo resto da rede que permanece essencialmente estática. As larguras de linha e as posições dos picos foram estudadas no intervalo de temperaturas de 20°K a 300°K , constatando-se uma forte dependência de ambas com a temperatura, com maior relevo na região acima de 100°K .

Lee e Faust⁽¹⁷⁾ utilizando um laser de CO_2 operando com chaveamento Q estudaram a saturação da absorção na transição fundamental do íon H^- nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$. Assumindo como modelo um sistema de dois níveis puderam explicar os dados experimentais de transmissão em função da intensidade do laser. A partir do valor obtido para o parâmetro de saturação, calcularam o tempo de decaimento do nível excitado e confirmaram ser homogênea a forma da linha de absorção.

No caso específico de cristais do tipo $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$, observa-se que o dopante TR^{3+} substitui o Ca^{2+} na rede do fluoreto de cálcio puro, criando na posição deste uma carga positiva extra que pode ser compensada, de diversas maneiras, por um íon H^- , ocupando diferentes posições na rede (Cap.II.2). Jones et al.^(24,25) estudaram estas diversas "compensações de carga" assumidas pelo íon H^- nestes cristais, atentando para a observação de efeitos decorrentes do tipo de tratamento térmico seguido após o processo hidrogenação das amostras de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$. O espectro infravermelho obtido com um espectrômetro convencional nas temperaturas de 20°K , 77°K e 290°K indica a existência de 4 modos localizados associados ao íon H^- . Uma destas linhas de absorção tem frequência que independe do particular íon terra-rara, e ocorre em 965cm^{-1} à temperatura de 20°K , correspondendo à transição fundamental já observada⁽³⁶⁾ no $\text{CaF}_2:\text{H}^-$. A outra tem frequência em 1296cm^{-1} à temperatura ambiente e depende muito levemente do elemento terra-rara. Essa linha é atribuída ao íon H^- ocupando uma posição intersticial no centro de um cubo de fluors, num sítio distante de um íon terra-rara o que explica o fato da frequência ser praticamente independente dele. As duas linhas restantes têm frequências diferentes para diferentes íons terras-raras e sempre aparecem em par. A associação de ambas à ocupação de um mesmo sítio pelo íon H^- sugere a presença de simetria axial e o número de linhas de absorção de segundo harmônico determina, finalmente, o tipo de simetria axial (Cap.II). Os espectros de absorção infravermelha por eles obtidos para uma variedade de elementos terras-raras, apresentam sempre três transições de segundo harmônico caracterizando

portanto um sítio com simetria C_{4v} . Nesta simetria o segundo estado vibracional excitado se desdobra em dois : um estado não degenerado de energia mais baixa e um estado duplamente degenerado de energia mais alta. O par de linhas acima referido foi associado a estas duas transições fundamentais tendo-se observado também ser duas vezes mais intensa a linha de frequência mais alta. Medidas de EPR efetuadas pelos mesmos autores^(24,25) confirmaram a simetria C_{4v} para estes modos do íon H^- .

Newman⁽²⁶⁾ procurando interpretar estes resultados decidiu investigar novamente estas linhas incluindo também o estudo de diversos elementos terras-raras. Nesse trabalho, encontrou que a razão entre as intensidades das linhas de maior e menor frequência está em torno de 1,5, em desacordo com o valor 2 obtido por Jones et al.⁽²⁴⁾. Ademais chama atenção para o fato de não haver observado linhas correspondentes à simetria C_{3v} para o íon H^- contrariamente ao que se deveria esperar, com base no fato de que por existirem íons H^- isolados (que dão origem à linha em 965cm^{-1}) deveriam portanto existir íons TR^{3+} isolados cuja compensação de carga poderia se dar através de íons H^- na direção (111) - simetria trigonal C_{3v} (Cap.II).

Em nosso estudo, hidrogenamos cristais de $\text{CaF}_2:TR^{3+}$ e cristais de CaF_2 puro utilizando o método de Hall e Schumacher⁽³⁷⁾ (Cap.IV). Construímos e utilizamos um laser de CO_2 para estudar os modos localizados do íon H^- nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:H^-$, $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:H^-$, $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:H^-$ e $\text{CaF}_2:H^-$ em condições de irradiação a altas potências, diferentes portanto da espectroscopia convencional. Fazendo uma exploração com as linhas disponíveis do laser de CO_2 , constatamos a presença de linhas de absorção nas frequên

as já identificadas por Jones et al.⁽²⁴⁾ e associadas à simetria C_{4v} para o sítio do íon H^- . Além dessas observamos a linha de absorção associada ao íon H^- em simetria T_d . Para transições susceptíveis de serem estudadas em ressonância com o laser de CO_2 foram efetuadas medidas de transmissão em função da intensidade do laser e da temperatura das amostras (Cap. IV). Observamos uma forte dependência das frequências de pico e das larguras de linha com a temperatura, bem como a existência de efeitos de saturação da absorção. Nossos dados nos permitiram a realização de estudos relativamente sistemáticos destas características dos *modos localizados* dos cristais considerados em regimes experimentais não explorados anteriormente.

A fim de permitir um melhor acompanhamento da interpretação dos resultados experimentais, expomos no Capítulo II os tipos de simetria dos sítios ocupados pelos íons H^- e um modelo de dois níveis descreve a transição de dipolo num regime estacionário de acordo com as condições experimentais, isto é, um laser com pulsos de 600nseg testando um sistema com tempos de relaxação da ordem de picosegundos⁽¹⁷⁾.

O laser de CO_2 que construímos para esse estudo, fornece potências de aproximadamente 25 watts nas linhas mais intensas, quando funcionando em regime contínuo. Em nossas medidas, no entanto, o laser foi utilizado em regime de chaveamento Q fornecendo pulsos de aproximadamente 600nseg de duração e 5 kilowatts de potência de pico. Várias linhas do laser têm frequências que são quase ressonantes com as frequências dos *modos localizados* em estudo. No Capítulo III descrevemos em detalhe

o laser e o detector utilizados.

Nossos dados experimentais estão apresentados no Cap. IV e sua interpretação e análise constituem o objeto do Capítulo V.

CAPÍTULO II - TEORIA

II.1 - Introdução à absorção no infravermelho devida a modos localizados.

Um cristal perfeito se caracteriza por um certo número de modos normais de vibração de sua rede, que denominamos fônons. A presença de uma impureza num cristal, cria um defeito que destrói a simetria translacional da rede, podendo ocasionar uma modificação em seus modos normais de vibração e também o aparecimento de novos modos. Os modos modificados permanecem dentro das bandas de frequência da rede perfeita e daí a sua denominação de *modos de banda*. Por outro lado, dentre os novos modos alguns tem frequências com valores intermediários àqueles nas bandas da rede perfeita e por isso são chamados *modos de "gap"*, ao passo que outros tem frequências maiores do que as frequências dos modos normais e constituem os chamados *modos localizados* os quais, tal como os *modos de "gap"* não se propagam no cristal e são espacialmente localizados em torno da impureza, isto é, a amplitude do deslocamento da vibração decresce rapidamente com o aumento da distância à impureza.

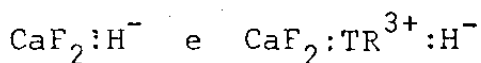
O cálculo das frequências dos modos modificados e dos novos modos pode ser efetuado conhecendo-se os modos normais de vibração da rede perfeita e o tipo de defeito presente. Este estudo é feito em dinâmica de redes e vários trabalhos foram realizados para o caso simples de impureza substitucional, no qual o defeito é causado pela substituição isolada de um átomo da re-

de por um átomo de impureza. Em alguns casos simples foi possível desenvolver modelos teóricos tratando o problema tridimensionalmente. No entanto, em sua maioria os tratamentos existentes tem caráter qualitativo e foram feitos usando modelos unidimensionais. Um extenso trabalho de revisão nesse assunto foi publicado por Maradudin et al.⁽³⁸⁾.

Estamos particularmente interessados no estudo de *modos localizados* do íon H^- em cristais de CaF_2 puro e em cristais de CaF_2 dopados com íons de elementos terras raras, ativos no infravermelho e susceptíveis de serem estudados com laser de CO_2 . Historicamente Schaefer⁽³²⁾ foi o primeiro a encontrar evidência experimental da existência de *modos localizados* ao obter o espectro infravermelho de cristais de halogenetos alcalinos nos quais o íon H^- substituía o anion (ex.: KCl com íon Cl substituído pelo íon H^-). Esse espectro mostra um pico pronunciado no infravermelho acima da frequência máxima do cristal puro, que foi identificado como sendo devido ao *modo localizado* do íon H^- . Mas, fora Lifshitz^(33,34,35) quem vários anos antes previra teoricamente a existência de *modos localizados* em cristais. *Modos localizados* devido a impurezas aparecem sempre que o átomo de impureza é mais leve do que o átomo substituído e que a constante de força que descreve a sua interação com os átomos vizinhos não é muito diferente da constante de força que descrevia a interação na situação anterior⁽²⁶⁾. É o que acontece por exemplo, quando íons H^- substituem íons F^- em cristais de fluoreto de cálcio puro (CaF_2) e em cristais de fluoreto de cálcio do-

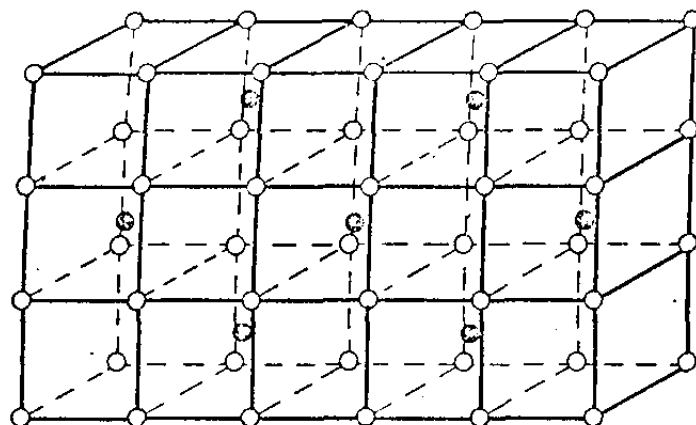
pidos com íons trivalentes de elementos terras-raras ($\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$) (36,25). Estas impurezas com carga dão origem a um momento de dipolo que se acopla ao campo de radiação externo, absorvendo e -nergia num processo de absorção ressonante.

II.2 - Modos localizados do íon H^- em cristais de

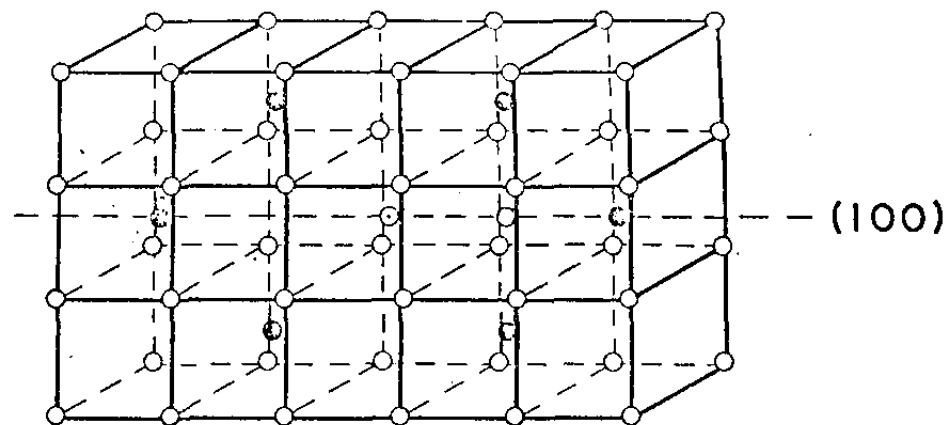


O CaF_2 tem simetria cúbica - grupo espacial O_h com parâmetro de rede $a = 5,45\text{\AA}$. A rede do CaF_2 puro pode ser representada como na Fig.(II.1a): - cada íon Ca^{2+} está localizado no centro de um cubo e está rodeado por 8 íons F^- localizados nos vértices deste cubo. O cubo adjacente tem 8 íons F^- localizados em seus vértices mas seu centro está desocupado. Nesta configuração, a simetria da posição ocupada pelo íon F^- é cúbica, tetraédrica T_d porque este íon está rodeado por 4 íons Ca^{2+} . Por outro lado, tanto a simetria da posição ocupada pelo íon Ca^{2+} como a do centro desocupado do cubo, é cúbica O_h .

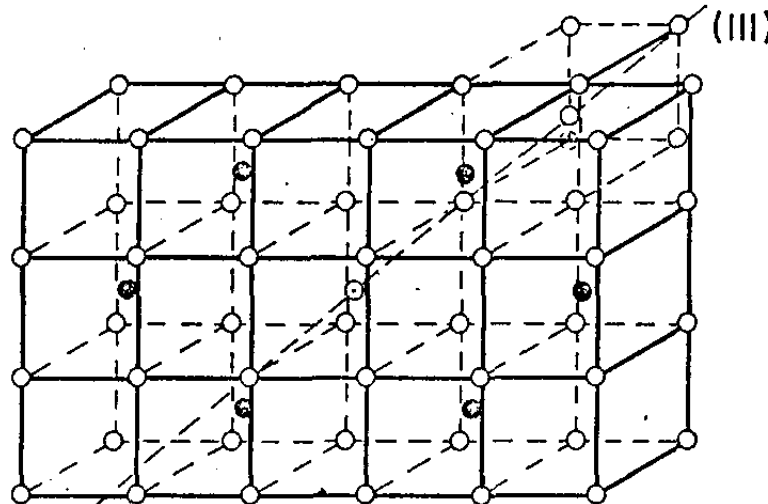
No caso de cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$, alguns dos íons TR^{3+} podem ocupar o lugar de íons de Ca^{2+} na rede. Existem várias maneiras pelas quais a carga extra dos íons TR^{3+} pode ser compensada (24,25). Dentre estas pode ocorrer que íons F^- ocupem os centros vazios de cubos adjacentes aos cubos com íons TR^{3+} , e nestas posições a simetria do íon F^- é tetragonal C_{4v} , com eixo de simetria ao longo da direção cristalográfica (100)(Fig.II.1b). Um outro modo de compensar a carga do íon TR^{3+} é um íon F^- ocupar a posição vazia do cubo mais próximo ao longo da direção



a) Rede CaF_2 : puro



b) Rede $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$:
 F^- em simetria C_{4v}



c) Rede $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$
 F^- em simetria C_{3v}

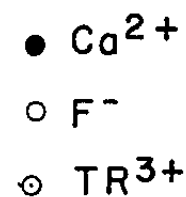


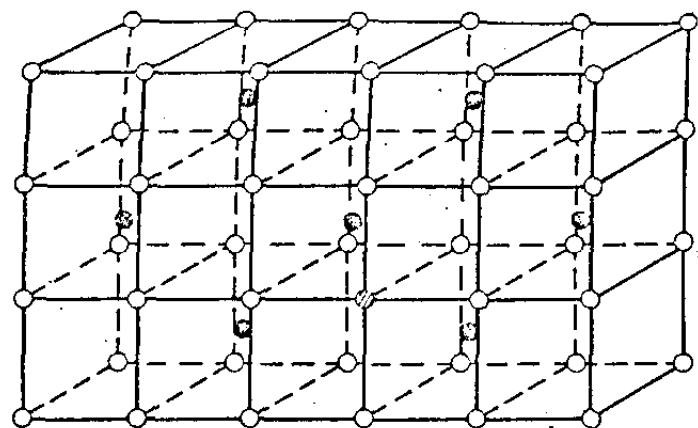
Fig.II.1 - a) Rede do cristal de CaF_2 puro; b) Rede do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$ com compensação de carga do íon TR^{3+} por um íon F^- em simetria C_{4v} ; c) Rede do cristal de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$ com compensação de carga do íon TR^{3+} por um íon F^- em simetria C_{3v} .

cristalográfica (111) dando lugar a um sítio de simetria trigonal C_{3v} (Fig.II.1c).

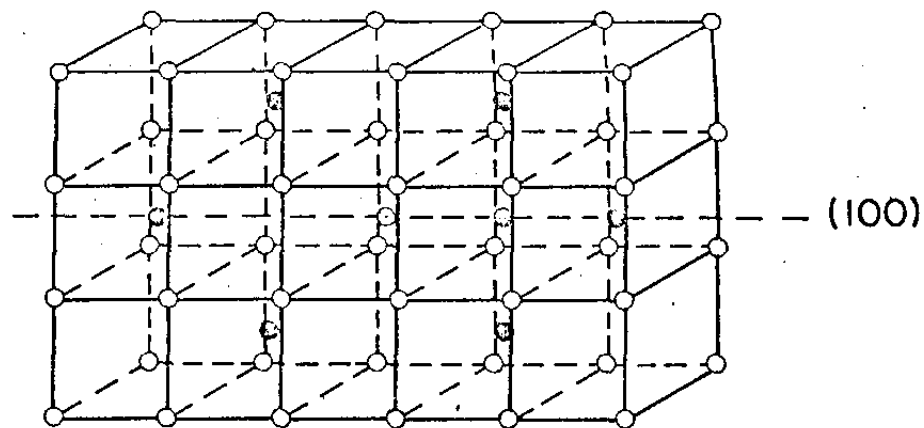
Quando se difunde hidrogênio nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$ íons H^- podem substituir íons F^- nos vértices de cubos distantes do íon TR^{3+} . Elliott et al. mostraram que o mesmo ocorre nos cristais de CaF_2 puro⁽³⁶⁾, sendo portanto de simetria cúbica tetraédrica T_d o sítio ocupado pelo íon H^- (Fig.II.2a).

No caso de cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}$, para compensar a carga do íon TR^{3+} , o íon H^- pode ainda substituir um dos íons de fluor do cubo em cujo centro está o íon terra rara, ou pode ocupar uma posição intersticial como a indicada na Fig.II.1c para o íon de F^- . Em ambos os casos, o íon H^- estará localizado num sítio de simetria C_{3v} com eixo de simetria ao longo da direção cristalográfica (111) (Fig.II.2c). Pode ainda, ocupar uma posição intersticial num cubo adjacente ao cubo que contém o íon terra rara, equivalente ao caso em que a compensação de carga do íon terra rara pelo íon F^- , dá-se com o íon F^- na posição intersticial ao longo da direção (100), cuja simetria é C_{4v} (Fig.II.2b). No trabalho de Jones et al.^(24,25), os espectros observados em cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ evidenciaram a presença de íons H^- neste último tipo de compensação, além de íons H^- substitucionais nos vértices do cubo, dando origem portanto a sítios de simetrias C_{4v} e T_d respectivamente (Fig.II.2b e II.2a).

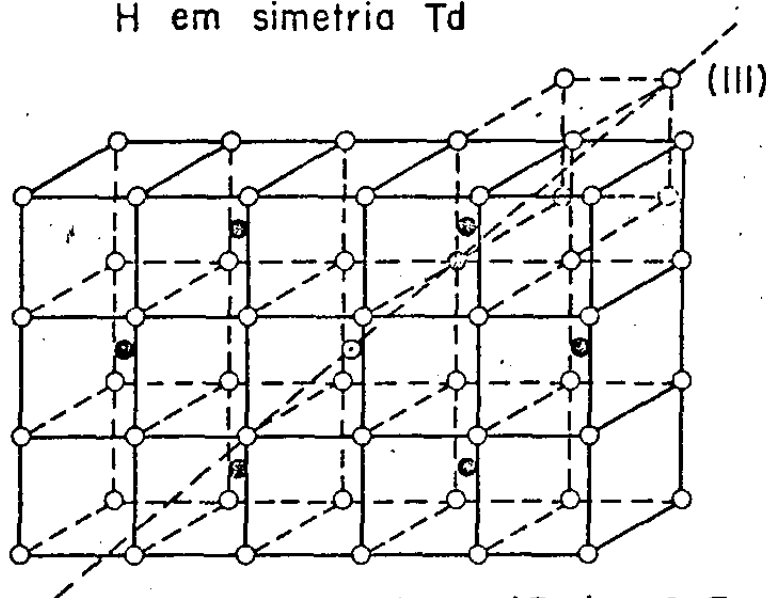
Examinaremos agora, quais as transições possíveis para um oscilador num campo cristalino sujeito aos potenciais com simetrias T_d , C_{4v} e C_{3v} de modo a esclarecermos as atribuições feitas, em trabalhos anteriores, aos modos do íon H^- em cristais



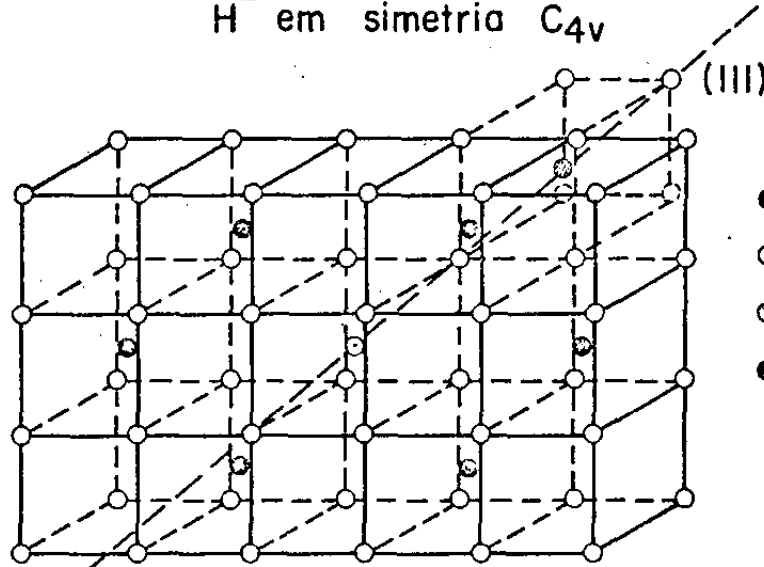
a) Rede $\text{CaF}_2 : \text{H}^-$
 H^- em simetria T_d



b) Rede $\text{CaF}_2 : \text{TR}^{3+} : \text{H}^-$
 H^- em simetria C_{4v}



c) Redes $\text{CaF}_2 : \text{TR}^{3+} : \text{H}^-$
 H^- em simetria C_{3v}



- Ca^{2+}
- F^-
- ⊙ TR^{3+}
- ⊗ H^-

Fig.II.2 - Rede do cristal de $\text{CaF}_2 : \text{H}^-$, com o íon H^- em simetria T_d ; b) Rede do cristal de $\text{CaF}_2 : \text{TR}^{3+} : \text{H}^-$ com compensação de carga do íon TR^{3+} por um íon H^- em simetria C_{4v} ; c) Redes do cristal de $\text{CaF}_2 : \text{TR}^{3+} : \text{H}^-$ com compensação de carga do íon TR^{3+} por um íon H^- em simetria C_{3v} .

de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$.

Quando um sistema oscilante interage com um campo de radiação eletromagnética externo, a probabilidade de transição entre dois estados do sistema envolve o elemento de matriz da Hamiltoniana de interação H_{int} , o qual em teoria de perturbação é dado por

$$(\Psi_f, H_{\text{int}} \Psi_i) = \int \Psi_f^* H_{\text{int}} \Psi_i d\tau \quad (\text{II.1})$$

onde Ψ_i e Ψ_f são os estados inicial e final, não perturbados. Na absorção no infravermelho, o termo dominante na hamiltoniana de interação é o de dipolo elétrico e portanto desejamos estudar as transições de dipolo elétrico para o sistema oscilante: íon H^- sujeito aos potenciais de simetria T_d , C_{4v} e C_{3v} criados pelo campo cristalino. O tratamento que utilizaremos é o de Heitler-London, no qual se estudam as propriedades de um único íon do cristal sujeito a um campo médio criado pelo resto da rede. Consideremos, inicialmente, um íon livre com seus níveis de energia e funções de onda não perturbados. Uma vez que o íon passa a ocupar um sítio na rede cristalina, fica sujeito a um campo do cristal com simetria bem definida para cada posição ocupada. Queremos saber como seus níveis de energia e respectivas funções de onda se modificam e quais as transições possíveis que podem ocorrer entre estes níveis pela interação com um campo de radiação externo. Fazendo uso da teoria de grupos, necessitaremos saber como as funções de onda e os operadores que descrevem o sistema íon-rede, se transformam, segundo as operações do grupo de simetria no qual o sistema se classifica.

Numa transição de dipolo elétrico, o operador dipolo elétrico $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ se transforma como as coordenadas x, y e z dependendo da direção da polarização da radiação do campo externo. Os estados inicial e final da transição são caracterizados pelas representações irredutíveis do grupo de ponto da simetria do campo cristalino em que se encontra o íon.

Sejam Γ_{DE} , Γ_i e Γ_f as representações irredutíveis que correspondem ao dipolo elétrico e aos estados inicial e final de transição, respectivamente. Então o integrando de $\int \Psi_f^*(\mathbf{r}) \Psi_i d\tau$ se transforma segundo as operações do grupo de simetria em questão, como o produto direto triplo:

$$\Gamma_f \times \Gamma_{DE} \times \Gamma_i \quad (II.2)$$

e portanto as regras de seleção para transição de dipolo elétrico são estabelecidas determinando-se quais são os produtos do tipo (II.2) que não se anulam, para Γ_{DE} fixo e Γ_i, Γ_f escolhidas dentre as representações irredutíveis do grupo de simetria. Isto determina as transições $\Psi_i \rightarrow \Psi_f$ permitidas sendo as demais proibidas. O procedimento a ser seguido é portanto: 1) associar Γ_{DE} a uma das representações irredutíveis do grupo de simetria do problema; 2) calcular os coeficientes a_k do produto direto

$$\Gamma_{DE} \times \Gamma_i = \sum_k a_k \Gamma_k \quad (II.3)$$

utilizando-se a correspondência biunívoca entre o produto direto das representações e o produto escalar dos caracteres correspondentes. Assim podemos escrever para cada classe (j) do grupo:

$$\Gamma_{DE} \times \Gamma_i \leftrightarrow \chi^{(j)}(\Gamma_{DE} \times \Gamma_i) = \chi^{(j)}(\Gamma_{DE}) \chi^{(j)}(\Gamma_i) \quad (\text{II.4})$$

onde $\chi^{(j)}$ é o caracter da classe j .

Por outro lado, se Γ é uma matriz redutível de ordem n , o caracter $\chi^{(i)}(\Gamma)$ pode ser expresso como uma combinação linear dos caracteres das representações irredutíveis componentes:

$$\chi^{(i)}(\Gamma) = \sum_k a_k \chi_k^{(i)} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{isto é } \chi^{(j)}(\Gamma_{DE} \times \Gamma_i) = \sum_k a_k \chi_k^{(j)} \quad (\text{II.6})$$

para cada representação irredutível Γ_k do grupo.

Combinando (II.4) e (II.6) temos para cada classe :

$$\chi^{(j)}(\Gamma_{DE}) \chi^{(j)}(\Gamma_i) = \sum_k a_k \chi_k^{(j)} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{e } \Gamma_{DE} \times \Gamma_i = \sum_k a_k \Gamma_k \quad (\text{II.8})$$

As representações irredutíveis dos grupos de simetria, assim como os caracteres correspondentes, tem propriedades de ortogonalidade, respectivamente:

$$\sum_{i=1}^n (\Gamma_k^{(i)})_{\lambda\mu} (\Gamma_{k'}^{(i)})_{\lambda'\mu'} = \frac{n}{(n_k n_{k'})^{1/2}} \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \quad (\text{II.9})$$

$$\sum_{i=1}^n \chi_k^{(i)} (\chi_{k'}^{(i)})^* = n \delta_{kk'} \quad (\text{II.10})$$

onde n é igual à ordem do grupo, n_k e $n_{k'}$ são iguais, respectivamente, às dimensões das matrizes Γ_k e $\Gamma_{k'}$. Portanto o produto triplo (II.2) só não se anulará se a soma no segundo membro da e-

quação (II.7) contiver o caracter da representação irreduzível Γ_f do estado final.

Aplicaremos o exposto para os casos em estudo:

A. H^- em simetria T_d

O grupo de simetria T_d se classifica dentro do sistema cristalográfico cúbico. O número de elementos de simetria deste grupo é 24. Nele não existe simetria por inversão e por isso um oscilador numa posição de simetria T_d não terá estados de simetria par ou ímpar. Um exemplo de um oscilador nesta simetria é como vimos na seção anterior, o íon H^- em cristais de $CaF_2:H^-$. Elliott et al. ⁽³⁶⁾ mostraram que nesta posição o hidrogênio está sujeito a um potencial não harmônico da forma:

$$V = Ar^2 + Bxyz + C_1(x^4+y^4+z^4) + C_2(x^2y^2+x^2z^2+y^2z^2) + \dots \quad (II.10)$$

onde os termos conservados na expansão de Taylor estão de acordo com a simetria tetraédrica, e os níveis de energia são dados por

$$E = N\hbar\omega + (\mu_1 C_1 + \mu_2 C_2) \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^2 - \lambda B^2 \frac{\hbar^2}{24M^3 \omega^4} \quad (II.11)$$

onde μ_1 , μ_2 e λ foram determinados por teoria de perturbação. O diagrama dos níveis de energia para o íon H^- , segundo os cálculos de Elliott, está representado na Fig. II.3, e a Tabela II.1 fornece os caracteres para o grupo T_d ⁽³⁹⁾. Pelo exame da tabela vemos que o operador de dipolo elétrico se transforma segundo a representação $^3\Gamma_5$ do grupo T_d .

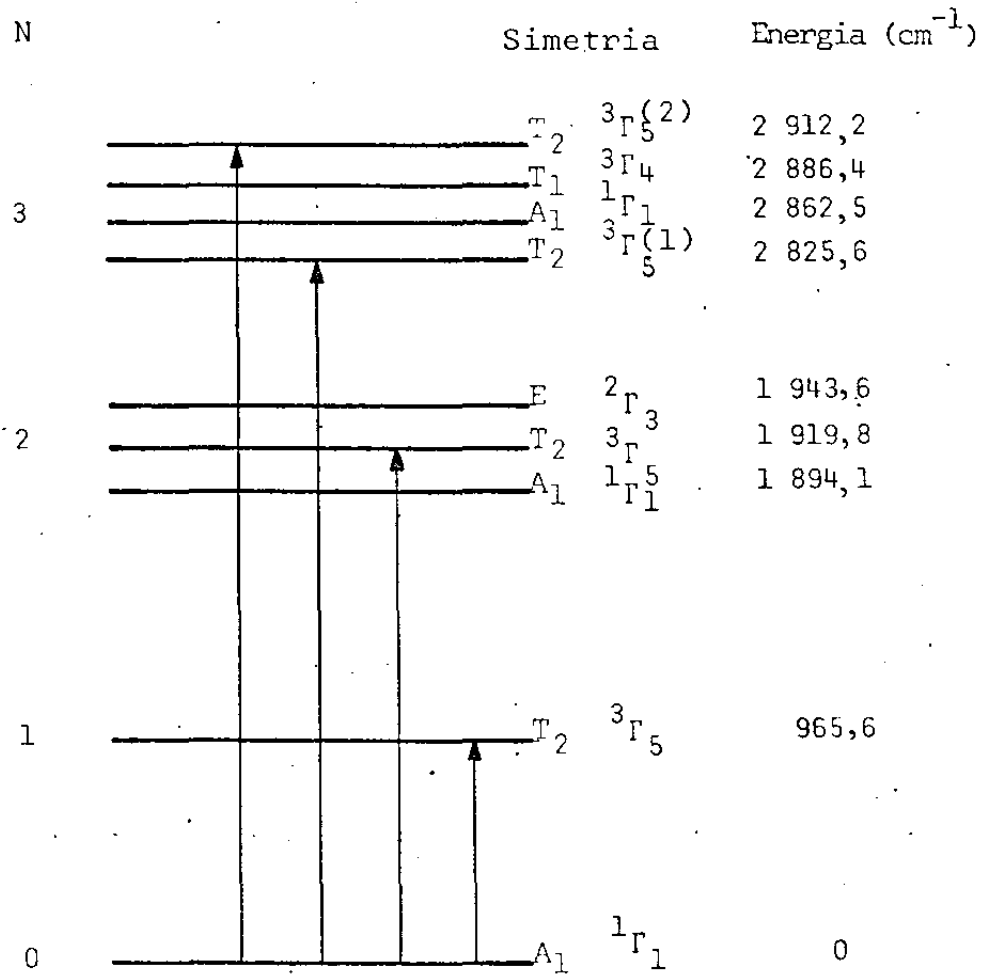


Fig.II.3 - Diagrama de níveis de energia para o oscilador anarmônico H⁻ em simetria T_d.

Tabela II.1 - Tabela de Caracteres para o grupo T_d

Representações		E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	*	**
A_1	${}^1\Gamma_1$	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	${}^1\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1		
E	${}^2\Gamma_3$	2	-1	2	0	0		$\{2z^2-x^2-y^2$ $(x^2-y^2)\}$
T_1	${}^3\Gamma_4$	3	0	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	${}^3\Gamma_5$	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)	xy, xz, yz

* Coordenadas e rotações em torno dos eixos especificados nos sub índices

** Quadrados e produtos binários de coordenadas

Seguindo o procedimento indicado, examinemos o produto direto.

$$\Gamma_f \times {}^3\Gamma_5 \times {}^1\Gamma_i \quad (II.12)$$

Temos para cada classe :

$${}^3\Gamma_5 \times \Gamma_i = \sum_k a_k \Gamma_k \quad (II.13)$$

$$e \quad \chi^{(j)}({}^3\Gamma_5) \chi^{(j)}(\Gamma_i) = \sum_k a_k \chi_k^{(j)} \quad (II.14)$$

Então, da tabela de caracteres II.1 podemos escrever o sistema de equações abaixo, cuja solução definirá as transições que são permitidas a partir do estado fundamental ${}^1\Gamma_1$. É claro que neste caso o resultado é óbvio visto que ${}^1\Gamma_1$ é a matriz identidade, e

portanto

$${}^3\Gamma_5 \times {}^1\Gamma_1 = {}^3\Gamma_5 \quad (\text{II.15})$$

Entretanto como ilustração de cálculo apresentamos abaixo o sistema de equações (II.14) para este caso particular,

$$\begin{aligned} \chi^{(E)}({}^3\Gamma_5) \chi^{(E)}({}^1\Gamma_1) &= 3 = a_1 + a_2 + 2a_3 + 3a_4 + 3a_5 \\ \chi^{(8C_3)}({}^3\Gamma_5) \chi^{(8C_3)}({}^1\Gamma_1) &= 0 = a_1 + a_2 - a_3 \\ \chi^{(3C_2)}({}^3\Gamma_5) \chi^{(3C_2)}({}^1\Gamma_1) &= -1 = a_1 + a_2 + 2a_3 - a_4 - a_5 \\ \chi^{(6\sigma_d)}({}^3\Gamma_5) \chi^{(6\sigma_d)}({}^1\Gamma_1) &= -1 = a_1 - a_2 + a_4 - a_5 \\ \chi^{(6S_4)}({}^3\Gamma_5) \chi^{(6S_4)}({}^1\Gamma_1) &= 1 = a_1 - a_2 - a_4 + a_5 \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

cuja solução é:

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0, \quad a_5 = 1$$

em acordo com a Eq.(II.15).

O resultado (II.15) mostra que a absorção de radiação eletromagnética pelo sistema num centro com simetria T_d leva-o, na transição de dipolo elétrico, do estado fundamental ${}^1\Gamma_1$ para estados excitados ${}^3\Gamma_5$. Para os demais estados a transição é proibida. Examinando a Fig.II.3 vemos que através da interação de dipolo elétrico esperamos para este sistema, uma transição fundamental, uma de segundo harmônico e duas de terceiro harmônico quando ψ_i é o estado fundamental ${}^1\Gamma_1$. Este é o estado que se encontra mais populado às baixas temperaturas, o que corresponde às nossas condições experimentais, e portanto limitar-nos a estudar as transições de dipolo com ψ_i igual a

$^1\Gamma_1$. Elliott et al. estudaram o espectro de absorção do $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ na região de 3 a 17 μm à temperatura de 20°K, 77°K e 290°K. Observaram, efetivamente, as quatro transições referidas acima caracterizando indiscutivelmente como de simetria T_d o sítio ocupado pelo íon H^- no $\text{CaF}_2:\text{H}^-$. As energias calculadas para essas transições são, respectivamente : 965,6; 1919,8; 2825,6 e 2912,2 cm^{-1} , como indicado na Fig.II.3. Se o íon H^- ocupasse um sítio de simetria O_h , a transição de 2º harmônico não seria permitida. De fato um exame da tabela de caracteres do grupo $O_h^{(39)}$ (Tabela II.2) nos mostra que o operador de dipolo elétrico se transforma neste caso segundo a representação irredutível $^3\Gamma_4^-$.

Então para o estado fundamental $^1\Gamma_1^+$ temos

$\Gamma_f \times ^3\Gamma_4^- \times ^1\Gamma_1^+ \Rightarrow \Gamma_f = ^3\Gamma_4^-$ e portanto as únicas transições possíveis a partir do estado fundamental são : uma transição fundamental e duas transições de terceiro harmônico como é mostrado no diagrama dos níveis de energia do íon H^- na simetria O_h (Fig. II.4) ⁽²⁶⁾.

B. H^- em simetria C_{4v}

O grupo de simetria C_{4v} é um subgrupo do grupo O_h . O potencial apropriado para a simetria C_{4v} até termos de 4º grau, é segundo Maradudin e Peretti ⁽⁴⁰⁾ dado por :

$$V(r) = A_1(x^2+y^2) + A_2z^2 + B_1z^3 + B_2z(x^2+y^2) + C_1z^4 + C_2(x^4+y^4) + C_3z^2(x^2+y^2) + C_4x^2y^2 + \dots \quad (\text{II.17})$$

Tabela II.2 - Tabela de Caracteres para o grupo O_h .

Representações		E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	$1\Gamma_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	$1\Gamma_2^+$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	$2\Gamma_3^+$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	$3\Gamma_4^+$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	$3\Gamma_5^+$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xy, yz, xy)
A_{1u}	$1\Gamma_1^-$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	$1\Gamma_2^-$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	$2\Gamma_3^-$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	$3\Gamma_4^-$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	$3\Gamma_5^-$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

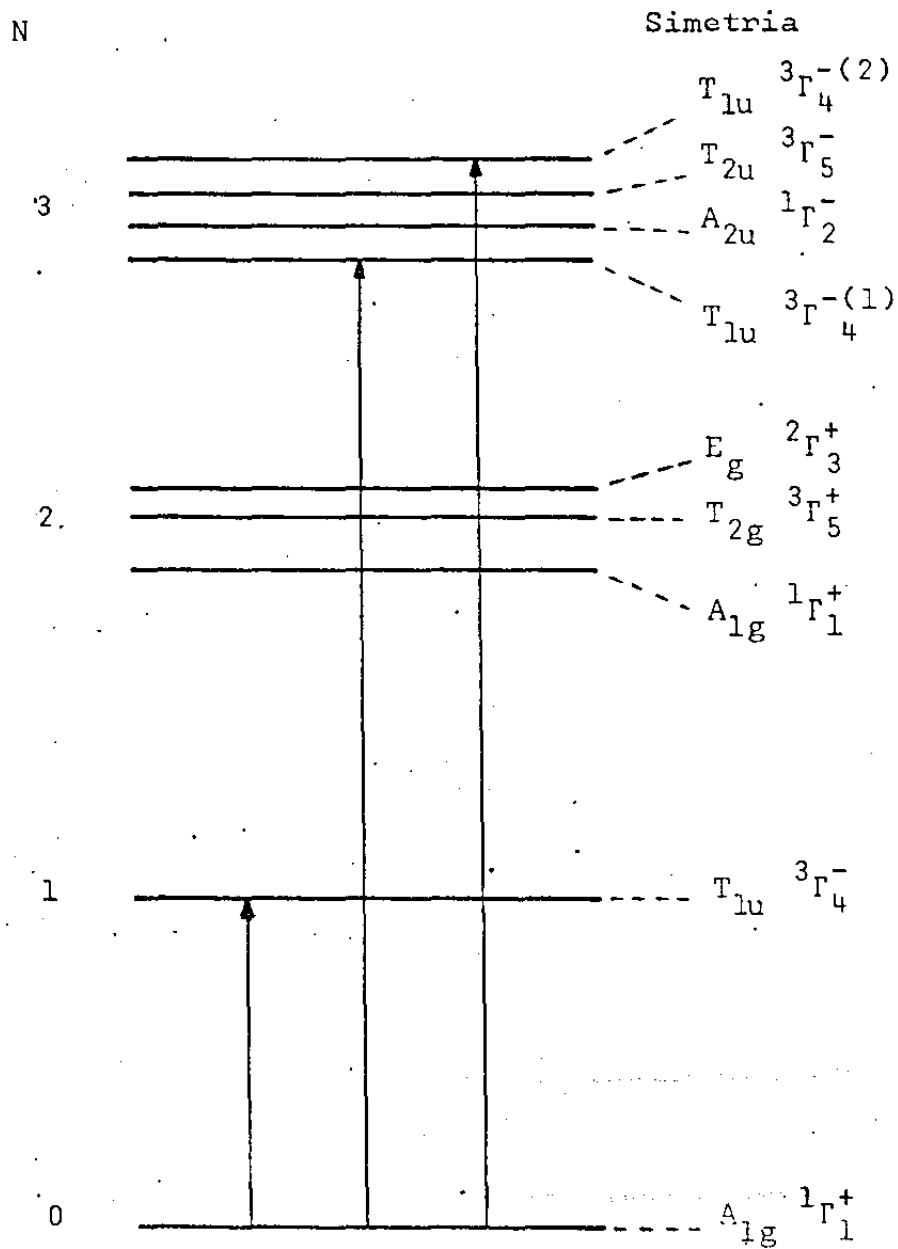


Fig. II.4 - Diagrama de níveis de energia para o oscilador anarmônico H^- em simetria O_h .

Os níveis de energia para um íon de massa m sujeito a este potencial, foram calculados por teoria de perturbação e mostrou-se naquele trabalho, que o 1º estado excitado se decompõe em 2 estados:

$${}^1\Gamma_1 + {}^2\Gamma_5$$

que o 2º estado excitado se decompõe em 5 estados:

$$2{}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_3 + {}^1\Gamma_4 + {}^2\Gamma_5$$

A Tabela II.3 dá os caracteres para o grupo $C_{4v}^{(39)}$. Vê-se que o operador de dipolo elétrico se transforma segundo as representações ${}^1\Gamma_1(z) + {}^2\Gamma_5(x,y)$ do grupo de simetria C_{4v} .

Considerando na expansão do potencial (II.17) apenas os termos quadráticos, temos uma aproximação de oscilador harmônico para o potencial de simetria C_{4v} , cujos níveis mais baixos de energia são dados, em função dos números quânticos principais n_x , n_y e n_z , por:

$$E(n_x, n_y, n_z) = \hbar(n_x + n_y + 1)\omega_{\perp} + \hbar(n_z + \frac{1}{2})\omega_{\parallel} \quad (\text{II.18})$$

$$\omega_{\perp} = \left(\frac{2A_1}{m}\right)^{1/2} \quad \text{e} \quad \omega_{\parallel} = \left(\frac{2A_2}{m}\right)^{1/2}$$

Representando-se cada estado por n_x, n_y, n_z têm-se um estado fundamental $(0,0,0)$ não degenerado e dois primeiros estados excitados, sendo um de energia mais alta, duplamente degenerado $[100, 010]$ e um de energia mais baixa não degenerado (001) .

Tabela II.3 - Tabela de caracteres para o grupo C_{4v} .

Representações		E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$		
A_1	$1\Gamma_1$	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	$1\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	$1\Gamma_3$	1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	$1\Gamma_4$	1	1	-1	-1	1		xy
E	$2\Gamma_5$	2	-2	0	0	0	$\begin{Bmatrix} (x,y) \\ (R_x, R_y) \end{Bmatrix}$	(xz, yz)

A introdução dos termos de maior ordem, não harmônicos no potencial, perturba estes níveis de energia, dando origem ao aparecimento de harmônicos das transições fundamentais. Jones et al.^(24,25) apresentam o esquema para os níveis mais baixos de energia, em primeira ordem de perturbação (Fig.II.5). Vemos que as transições de dipolo elétrico a partir do estado fundamental são permitidas para os estados associados às representações ${}^1\Gamma_1$ e ${}^1\Gamma_5$. Então temos duas transições fundamentais e três transições de segundo harmônico possíveis. Eles^(24,25) observaram 3 segundos harmônicos no espectro infravermelho dos cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+};\text{H}^-$ em acordo com o que seria esperado para uma simetria C_{4v} . Outros testes, tais como a espectroscopia ESR⁽²⁴⁾ destes cristais, dão resultados consistentes com a simetria C_{4v} . Consideraremos, a seguir, o caso de um íon H^- em simetria C_{3v} , o qual embora constitua uma forma possível de compensação de carga, não foi detectada nos espectros obtidos por Jones et al.^(24,25)

C. H^- em simetria C_{3v}

O grupo de simetria C_{3v} é um subgrupo do grupo de simetria T_d . Para o grupo C_{3v} o potencial pode ser escrito :

$$V(r) = A_1(x^2+y^2+z^2) + B(xyz) + C_1(x^4+y^4+z^4) + C_2(y^2z^2+x^2z^2+x^2y^2) + \frac{1}{3} A_2 \left[x^2+y^2+z^2 + 2xy + 2yz + 2xz \right] \quad (\text{II.19})$$

Energia

N

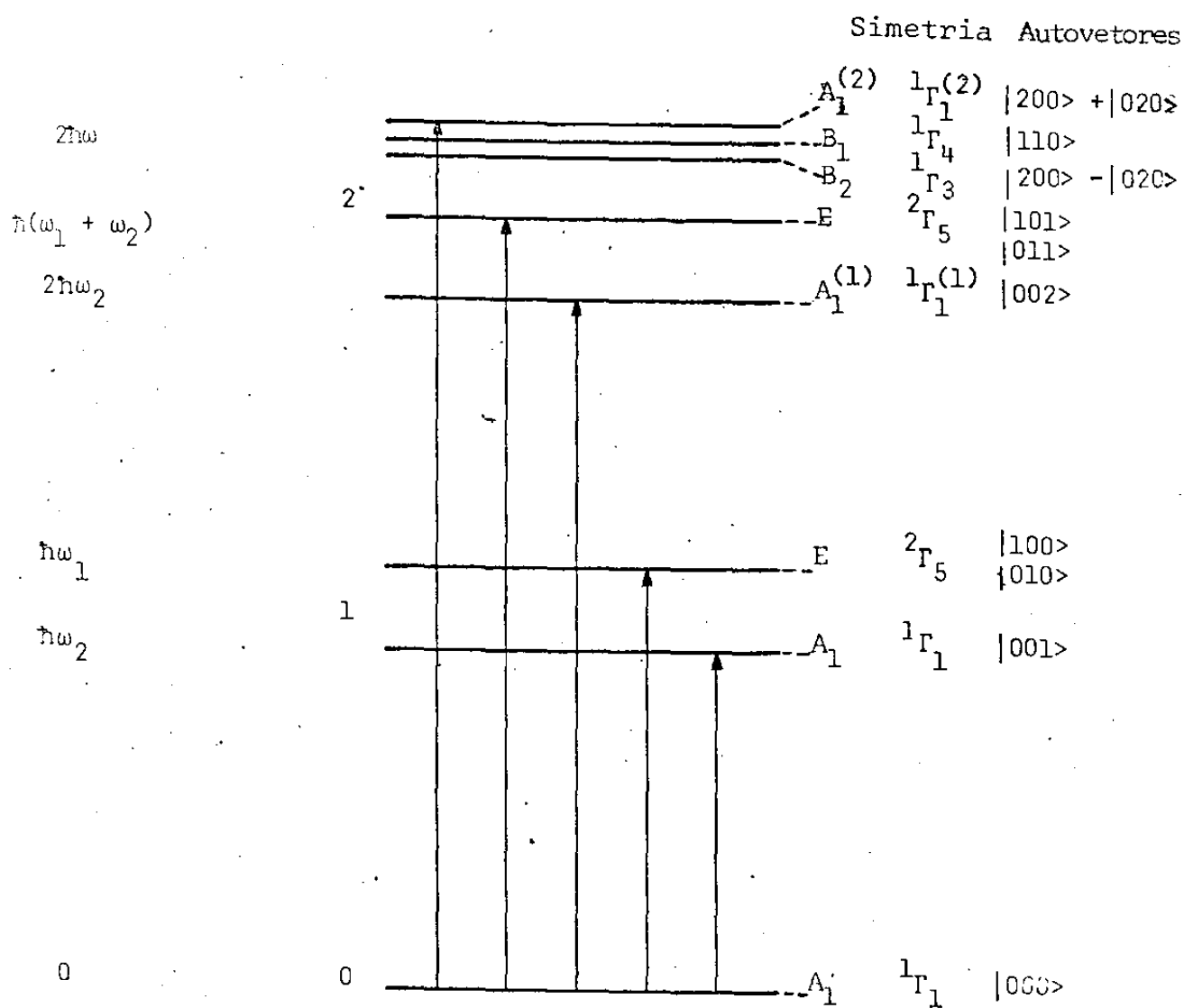


Fig. II.5 - Diagrama de níveis de energia para o oscilador anarmônico em simetria C_{4v} .

que é o potencial para a simetria T_d acrescido de um quinto termo. A menos da variação isotrópica causada pela parcela $\frac{1}{3} A_2(x^2 + y^2 + z^2)$ sobre os níveis de energia do oscilador em simetria T_d , a expressão abaixo dá os novos níveis de energia para a simetria C_{3v} :

$$E = N\hbar\omega + (\mu_1 C_1 + \mu_2 C_2) \left(\frac{\hbar}{2M'\omega} \right)^2 - \frac{\lambda B^2 \hbar^2}{24M'^3 \omega^4} + \frac{\beta A_2 \hbar}{3M'\omega} \quad (\text{II.20})$$

A Tabela II.4 dá os caracteres para o grupo C_{3v} e a Fig. II.6 dá os níveis mais baixos de energia para o íon H^- em simetria C_{3v} .

Tabela II.4 - Tabela de Caracteres para o grupo C_{3v}

Representações		E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	${}^1\Gamma_1$	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	${}^1\Gamma_2$	1	1	-1	R_z	
E	${}^2\Gamma_3; (x,y)$	2	-1	0	$\begin{Bmatrix} x,y \\ R_x, R_y \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} (x^2-y^2, xy) \\ (xz, yz) \end{Bmatrix}$

O operador de dipolo elétrico se transforma portanto, segundo ${}^1\Gamma_1(z) + {}^2\Gamma_3(x,y)$, logo as transições de dipolo elétrico permitidas entre o estado fundamental e um estado excitado, são as indicadas no diagrama da Fig. II.6, isto é : duas transições fundamentais e quatro transições de segundo harmônico. Nos cristais

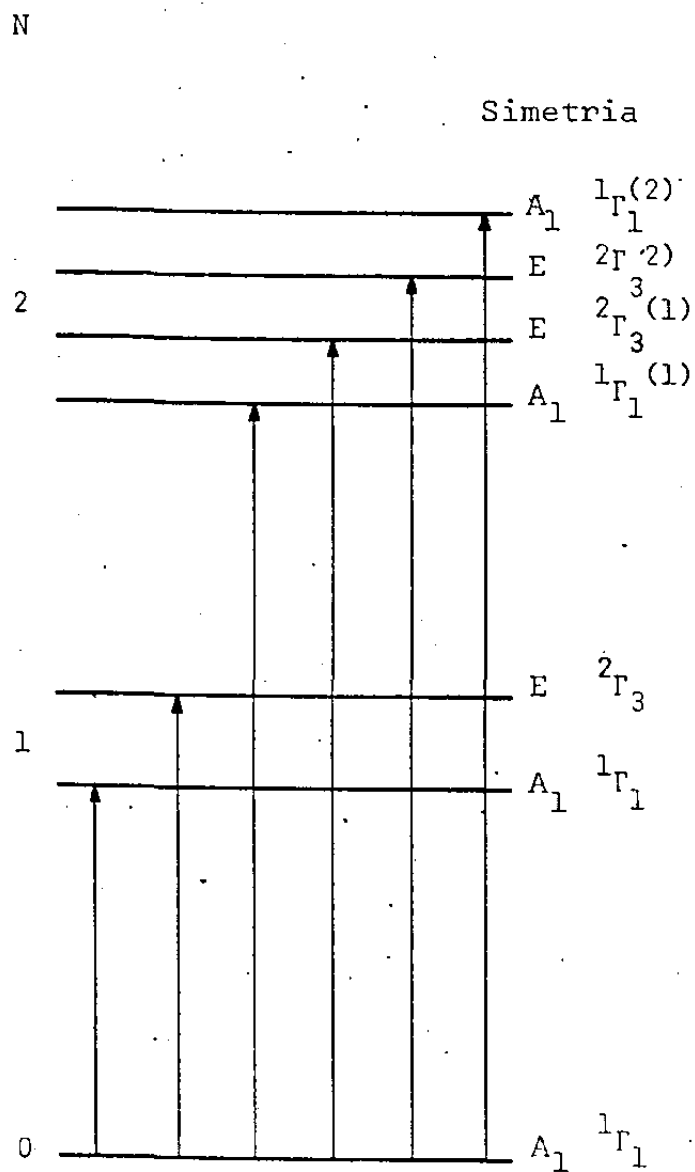


Fig.II.6 - Diagrama de níveis de energia para o oscilador anarmônico H^- em simetria C_{3v} .

de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ preparados por Jones et al.^(24,25), não foram observadas 4 transições de segundo harmônico mas apenas 3, o que contraria a possibilidade da simetria do íon H^- ser C_{3v} .

Em resumo: nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ os íons H^- ocupam sítios com simetria T_d enquanto que nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ além de íons H^- em simetria T_d , encontram-se também íons em simetria C_{4v} . Esses defeitos absorvem no infravermelho na região de frequências coberta pelo laser de CO_2 . Assim, usando este laser pudemos investigar a forma e a largura da linha de alguns destes modos localizados, cujas frequências são ressonantes com frequências disponíveis no laser, a uma dada temperatura. Pudemos também observar e estudar efeitos de saturação na absorção, em função da intensidade do laser. Para interpretar estes efeitos de saturação, nas transições observadas, usamos o modelo teórico descrito a seguir.

II.3 - Modelo teórico para a absorção por um modo localizado incluindo o efeito de saturação da transição.

Consideremos uma das linhas do laser de CO_2 em ressonância com a transição fundamental de um dos *modos localizados* presentes nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ e de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$. Como vimos na parte II.2, o íon H^- ocupa nestes cristais posições de simetrias T_d e C_{4v} e portanto numa transição fundamental estaremos considerando um sistema de dois níveis constituído do estado fundamental ($N=0$) e um dos estados excitados ($N=1$), das Figuras II.3 e II.5, interagindo com um campo eletromagnético de frequência aproximadamente igual à frequência da transição fundamental. Lee e Faust⁽¹⁷⁾ estudando o *modo localizado* do íon H^- no cristal de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, assumem como modelo, um sistema de dois níveis para descrever a transição fundamental em $965,6\text{cm}^{-1}$.

Sendo n_0 a concentração de íons no estado fundamental ($N=0$), n_1 a sua concentração no estado excitado ($N=1$), T_1 o tempo de decaimento do estado $N=1$ para o estado $N=0$ e W_i a taxa de absorção induzida, a evolução temporal da população nos dois níveis é descrita pelas equações:

$$\frac{dn_0}{dt} = -W_i n_0 + W_i n_1 + \frac{n_1}{T_1} = -W_i (n_0 - n_1) + \frac{n_1}{T_1}$$

(II.21)

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_0}{dt}$$

onde

$$W_i = \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c} |\mu_{01}|^2 I_L g(\omega_L - \omega_{10}) \quad (\text{II.22})$$

Na equação (II.22) $\mu_{01} = q\langle 1|x|0\rangle$ é o momento de dipolo elétrico, onde x é a coordenada normal do modo considerado e q é a carga efetiva do íon H^+ ; I_L é a intensidade do laser na frequência ω_L e

$$g(\omega_L - \omega_{10}) = \frac{T_2^{-1}}{\pi[(\omega_L - \omega_{10})^2 + T_2^{-2}]} \quad (\text{II.23})$$

é a função Lorentziana normalizada, onde T_2 é o tempo de relaxação transversal ou de coerência do nível $N=1$ relacionado com o tempo de randomização do sistema, e ω_{10} é a frequência de ressonância entre os estados $N=1$ e $N=0$. A forma Lorentziana para a linha de absorção é confirmada por nossas medidas (Cap. IV).

O tempo de relaxação do nível excitado é da ordem de alguns picosegundos⁽¹⁷⁾, e o pulso do nosso laser de CO_2 tem duração de 600 nanosegundos, logo a distribuição da população dos níveis é praticamente estacionária durante o pulso, isto é, $\frac{dn_0}{dt} = \frac{dn_1}{dt} = 0$. Seja $n_{tot} = n_0 + n_1$, então o sistema de equações (II.21) se escreve:

$$-W_i(n_0 - n_1) + \frac{n_1}{T_1} = 0 \quad (\text{a})$$

(II.24)

$$n_{tot} = n_0 + n_1 \quad (\text{b})$$

de onde obtém-se

$$n_0 - n_1 = \frac{1}{1 + 2W_i T_1} n_{\text{tot}} \quad (\text{II.25})$$

A intensidade do feixe absorvida pelos íons H^- na espessura Δz do cristal é dada por $\Delta I_L = - \hbar \omega_L W_i (n_0 - n_1) \Delta z$, donde utilizando as equações (II.25), (II.22) e (II.23) temos:

$$\frac{\Delta I_L}{\Delta z} = - \frac{4\pi\omega_L}{\hbar c} |\mu_{01}|^2 \frac{T_2 I_L}{1 + T_2^2 (\omega_L - \omega_{10})^2 + \frac{8\pi |\mu_{01}|^2}{\hbar^2 c} T_1 T_2 I_L} n_{\text{tot}} \quad (\text{II.26})$$

ou

$$\frac{dI_L}{dz} = - \alpha(I_L) I_L \quad (\text{II.27})$$

com o coeficiente de absorção $\alpha(I_L)$ dado por:

$$\alpha(I_L) = \frac{4\pi\omega_L}{\hbar c} |\mu_{01}|^2 \frac{T_2 n_{\text{tot}}}{1 + T_2^2 (\omega_L - \omega_{10})^2 + \frac{8\pi |\mu_{01}|^2}{\hbar^2 c} T_1 T_2 I_L} \quad (\text{II.28})$$

Esta expressão pode ser escrita como:

$$\alpha(I_L) = \frac{\gamma}{1+X^2+S^2} \quad (\text{II.29})$$

a qual evidencia a dependência do coeficiente de absorção $\alpha(I_L)$ no parâmetro de ressonância

$$X = (\omega_L - \omega_{10})T_2 \quad (\text{II.30})$$

e no parâmetro de saturação

$$S = \frac{E|\mu_{01}|}{\hbar} \sqrt{T_1 T_2} = \sqrt{\frac{8\pi}{c}} \frac{|\mu_{01}|}{\hbar} \sqrt{T_1 T_2 I_L} \quad (\text{II.31})$$

onde E é a intensidade do campo elétrico da radiação, isto é ,
 $E^2 = 8\pi I_L / c$.

Na expressão (II.29) , γ é dado por

$$\gamma = A n_{\text{tot}} T_2, \quad \text{com} \quad A = \frac{4\pi\omega_L}{\hbar c} |\mu_{01}|^2 \quad (\text{II.32})$$

O máximo de saturação da absorção ocorre quando a diferença de população entre os níveis se anula. Como mostra a equação (II.25) , esta diferença de população é uma função do tempo de decaimento T_1 do nível superior, e da intensidade da

radiação incidente I_L , através de W_i . Para baixas intensidades $I_L \rightarrow 0$, $S \rightarrow 0$ e não existe saturação. Com o aumento da intensidade I_L , há um aumento em W_i com uma consequente diminuição na diferença de população sendo que no limite em que $I_L \rightarrow \infty$, $n_0 - n_1 \rightarrow 0$, isto é $n_0 = n_1 = \frac{n_{\text{tot}}}{2}$, e assim a absorção ficaria completamente saturada, ou seja, a potência absorvida pelo sistema seria igual à potência perdida devido ao decaimento do estado superior.

Vejamos agora como a equação (II.27) pode ser posta em termos de parâmetros obtidos diretamente da nossa experiência. Naquela equação, $\alpha(I_L)$ pode ser reescrito como na equação abaixo:

$$\alpha(I_L) = \frac{\alpha_H}{1 + W I_L} \quad (\text{II.33})$$

onde α_H é o coeficiente de absorção devido aos íons H^- , no limite de baixa intensidade, e portanto é dado por:

$$\alpha_H = \frac{2\pi q^2 T_2}{Mc [1 + (\omega_L - \omega_{10})^2 T_2^2]} n_{\text{tot}} \quad (\text{II.34})$$

sendo M a massa do íon H^- , c a velocidade da luz e q a carga efetiva do íon H^- ; W relaciona-se com o parâmetro de saturação S , e é dado pela equação:

$$W = \frac{4\pi q^2}{\hbar \omega_{10} M c} \frac{T_1 T_2}{1 + (\omega_L - \omega_{10})^2 T_2^2} \quad (II.35)$$

$$= \frac{S^2}{1 + X^2} \frac{1}{I_L}$$

Chamando de α_R o coeficiente de absorção para a rede do CaF_2 puro, a absorção total da intensidade do laser por unidade de comprimento será:

$$\frac{\Delta I_L}{\Delta z} = -(\alpha_R + \frac{\alpha_H}{1+WI_L}) I_L \quad (II.36)$$

Integrando a equação (II.36) para um cristal de espessura L , temos:

$$WI_{inc} = \frac{\frac{\alpha_R + \alpha_H}{\alpha_R} \left\{ \left(\frac{I_{tr}}{I_{inc}} \right)^{-\frac{\alpha_R}{\alpha_H}} \exp \left[-\left(\frac{\alpha_R}{\alpha_H} \right) (\alpha_R + \alpha_H) L \right] - 1 \right\}}{-\frac{\alpha_R}{\alpha_H} \frac{I_{tr}}{I_{inc}} - \left(\frac{I_{tr}}{I_{inc}} \right) \exp \left[-\left(\frac{\alpha_R}{\alpha_H} \right) (\alpha_R + \alpha_H) L \right]} \quad (II.37)$$

onde $I_{inc} \left[= I_L(z = 0) \right]$ é a intensidade do laser e I_{tr} é a intensidade transmitida.

Para baixas intensidades, o regime é linear, $WI_L \ll 1$, e a equação (II.36) pode ser escrita

$$\frac{dI_L(z)}{dz} = -(\alpha_R + \alpha_H)I_L(z) \quad (II.38)$$

donde

$$\ln\left(\frac{I_{tr}}{I_{inc}}\right) = -(\alpha_R + \alpha_H)L \quad (II.39)$$

Examinando a equação (II.39) vemos que para frequências do laser em ressonância com os *modos localizados* a medida da transmissão I_{tr}/I_{inc} e o conhecimento da espessura L do cristal nos determina $\alpha_T = \alpha_R + \alpha_H$. Por outro lado, medidas da transmissão em frequências fora da ressonância nos determinam α_R pois neste caso $\alpha_T = \alpha_R$. Desta forma conhecemos α_R e α_H e portanto WI_{inc} , a partir da equação (II.37).

Supondo que inicialmente todos os íons H^- estão no estado fundamental, isto é, $n_0 = n_{tot}$, $n_1 = 0$, pode-se definir uma seção de choque por íon, σ_c . Neste caso, sendo σ_c definido como a razão da potência absorvida pelo íon, pela potência incidente por unidade de área:

$$\sigma_c = \frac{P/n_{tot}}{I_L} \quad (II.40)$$

com P =potência absorvida por unidade de volume; n_{tot} =número de íons por unidade de volume e I_L é a potência incidente por unidade de área. Por outro lado P pode ser expresso em termos da constante de absorção α_H como: $P = -dI_L/dz = \alpha_H I_L$.

Então

$$\sigma_c = \frac{\alpha_H I_L / n_{\text{tot}}}{I_L} = \frac{\alpha_H}{n_{\text{tot}}} \quad (\text{II.41})$$

Então da equação (II.34) tem-se

$$\sigma_c = \frac{2\pi q^2 T_2}{Mc [1 + (\omega_L - \omega_{10})^2 T_2^2]} \quad (\text{II.42})$$

que substituída na equação (II.35) nos dá o valor do tempo de decaimento T_1 do estado $N=1$ para o estado $N=0$, uma vez conhecidos o parâmetro W a partir das medidas de α_R e α_H ; e a seção de choque σ_c , isto é:

$$T_1 = \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_{10}}{\sigma_c} W \quad (\text{II.43})$$

Por outro lado, pode-se determinar o valor do tempo de relaxação transversal T_2 a partir do conhecimento do valor do parâmetro de saturação S e do valor do momento de dipolo elétrico μ_{01} da transição. O parâmetro S é obtido a partir da equação (II.35) e o tempo T_2 a partir da equação (II.31).

CAPÍTULO III - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - Laser de CO₂A. Introdução

As primeiras referências ao laser de CO₂ foram feitas em dois trabalhos em 1964 : num deles, Legay e Legay-Sommaire⁽⁴¹⁾ sugerem a obtenção de radiação laser a partir de bandas vibracionais-rotacionais de gases excitados por moléculas de nitrogênio previamente excitadas, e em particular se referem à banda de 10,6µm da molécula de CO₂ para obtenção de laser nessa região; no outro, Pátel, Faust e McFarlane⁽⁴²⁾ relatam pela primeira vez a obtenção experimental de radiação laser em 10,6µm, utilizando apenas como meio ativo moléculas de CO₂ excitadas por uma descarga elétrica d.c.. Em trabalhos subsequentes Pátel^(43,44) apresenta os resultados obtidos e o tratamento teórico para explicá-los. Neste primeiro laser de CO₂ a cavidade tinha 5m de comprimento e a potência obtida em regime contínuo foi de 1mW. Ainda em 1964 Pátel⁽⁴⁵⁾, utilizando agora como meio ativo moléculas de CO₂ misturadas com moléculas de N₂ excitadas por uma descarga a.c. de alta frequência, obteve potências de 1mW numa cavidade de 1,3m.

A partir daí efetuaram-se outros melhoramentos como está descrito na literatura^(46 a 50) chegando-se finalmente a uma mistura padrão de gases (CO₂, N₂, He) que constituem hoje o meio ativo do laser de CO₂ convencional. Patel et al.⁽⁵⁰⁾ obtiveram com tal mistura potência total igual a 106W numa cavidade de 2,30m.

O funcionamento do laser de CO_2 ocorre devido à criação de inversão de população entre níveis vibracionais-rotacionais da molécula de CO_2 submetida à excitação, sendo portanto necessária uma análise dos níveis da molécula pertinentes ao laser e dos processos de excitação e des-excitação dos mesmos.

Descreveremos a seguir os principais aspectos referentes ao funcionamento do laser, e a motivação que determinou a escolha da mistura padrão (CO_2 , N_2 e H_2) utilizada atualmente.

A.1 - Molécula de CO_2

Sabe-se que a molécula de CO_2 é linear e simétrica e tem como estado eletrônico fundamental um estado completamente simétrico Σ_g^+ . Tratando-se de uma molécula linear, o número de graus de liberdade vibracionais internos é dado por $3N-5 = 4$, sendo N o número de átomos na molécula. A Fig. III.1 apresenta estes 4 modos fundamentais de vibração: o modo longitudinal de alongamento simétrico (ν_1) no qual o átomo de carbono permanece em repouso e os átomos de oxigênio se movem simetricamente com respeito ao átomo de carbono ao longo da linha de simetria; o modo perpendicular de alongamento simétrico (ν_2) onde os átomos se movem num plano que contém a linha de simetria, tal que os átomos de oxigênio se movem em direção oposta a do movimento do átomo de carbono; e finalmente o modo longitudinal de alongamento assimétrico (ν_3) no qual o átomo de carbono se move em direção oposta ao movimento dos dois átomos de oxigênio. O modo ν_2 é duplamente degenerado devido à equivalência da vi-

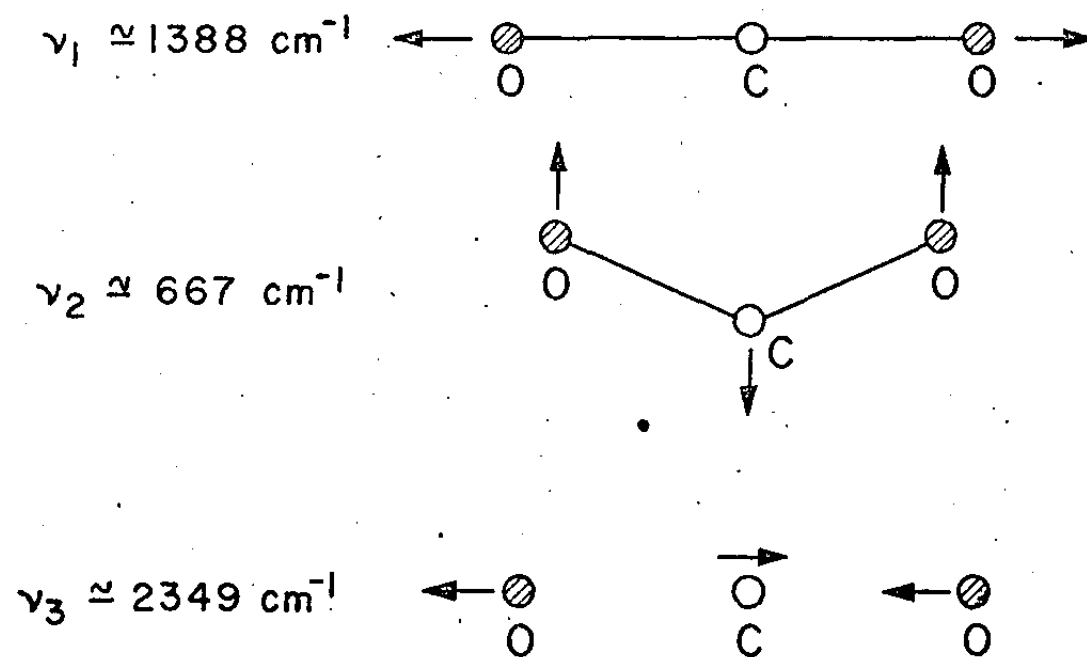


Fig. III.1- Modos fundamentais de oscilação da molécula de CO_2

bração da molécula em qualquer dos dois planos perpendiculares entre si e que se interceptam no eixo da molécula. Cada estado da molécula de CO_2 pode, portanto, ser representado por $(n_{v_1}, n_{v_2}^{\ell}, n_{v_3})$ onde n_{v_i} é igual ao número de quanta excitado no modo v_i e ℓ é o momento angular em unidades de \hbar , que depende da excitação e da fase relativas das vibrações ortogonais do modo degenerado v_2 .

A ação do laser de CO_2 ocorre pela excitação das moléculas de CO_2 para o estado (00^01) (superior), com a subsequente inversão de população entre este nível e os níveis inferiores $[10^00, 02^00]_{\text{I}}$ e $[10^00, 02^00]_{\text{II}}$, dando origem à radiação coerente em duas bandas de frequências centradas em $10,6 \mu\text{m}$ e $9,6 \mu\text{m}$ respectivamente.

Os processos responsáveis pela excitação da molécula de CO_2 para o nível (00^01) durante a descarga elétrica, e sua posterior relaxação para o nível fundamental (00^00) , têm sido assunto de extensos estudos, os quais determinaram a escolha da mistura de $(\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{He})$ como meio ativo convencional para o laser de CO_2 . A Fig. III.2 mostra um diagrama de energia para os níveis vibracionais mais baixos das moléculas de CO_2 e de N_2 , indicando as transições de excitação, relaxação e de laser que ocorrem entre eles.

A.2 - Molécula de N_2

A molécula de N_2 tem para estado eletrônico fundamental um estado $^1\Sigma_g^+$ e seu primeiro estado vibracional excitado ($v=1$) situa-se em $2329,66 \text{ cm}^{-1}$, separado por apenas 18 cm^{-1} do

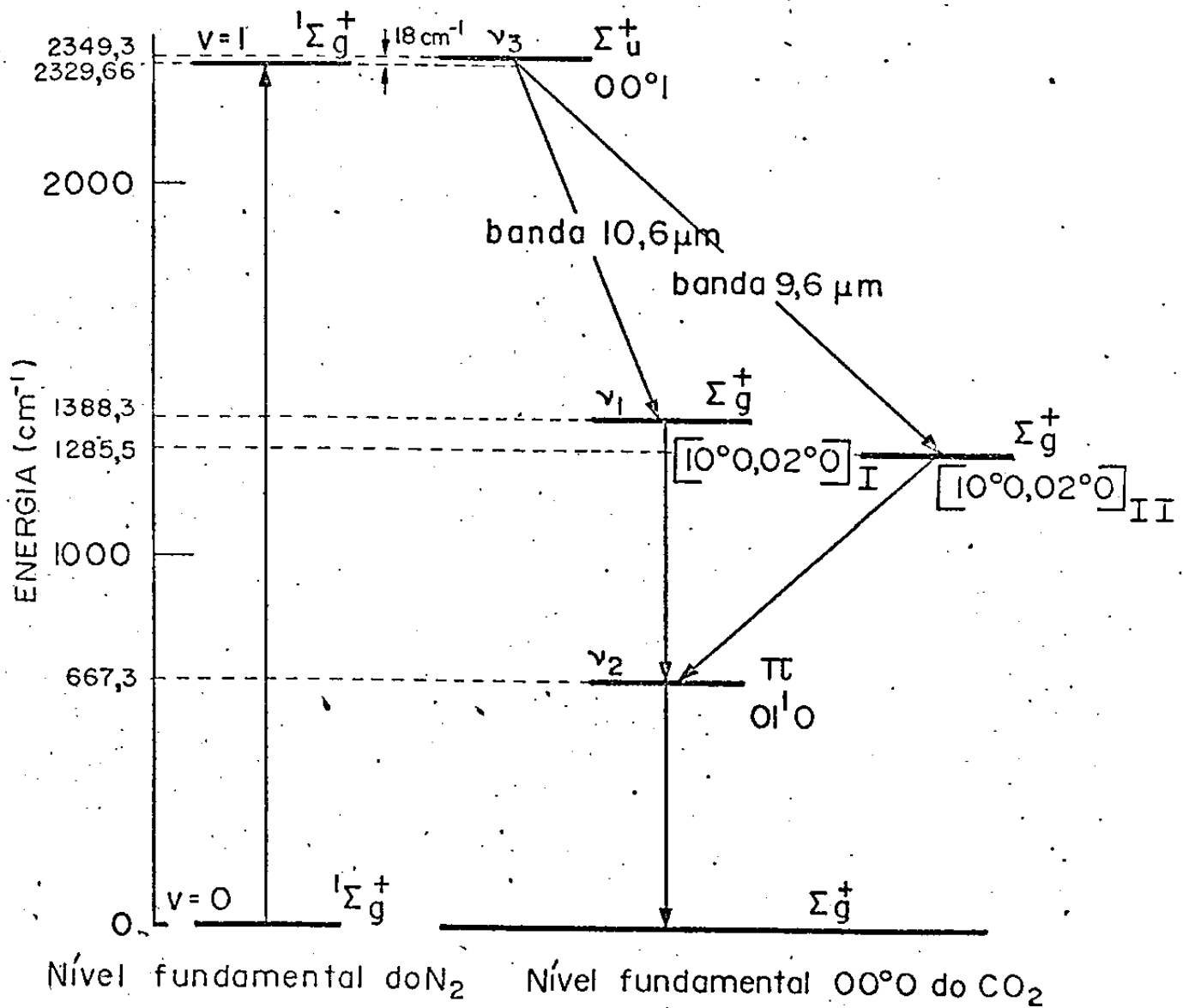


Fig. III.2 - Diagrama de energia de níveis vibracionais das moléculas de CO_2 e N_2 , e transições entre os níveis que tomam parte no funcionamento do laser.

primeiro estado vibracional ($v=1$) da molécula de CO_2 , o qual situa-se em $2349,3 \text{ cm}^{-1}$. Sendo uma molécula homonuclear ela não possui momento de dipolo elétrico permanente e, portanto, as transições de dipolo elétrico entre diferentes estados vibracionais são proibidas, não apresentando em consequência nem emissão nem absorção no infravermelho⁽⁵¹⁾. Essas características tornam a molécula de N_2 extremamente importante na excitação da molécula de CO_2 para o estado (00^0_1) , por transferência de energia através de colisões, num processo quase ressonante, como veremos mais tarde.

A.3 - Átomo de He

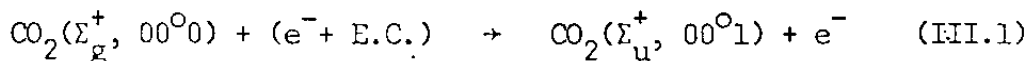
O átomo de He possui carga nuclear igual a 2 possuindo, portanto, 2 elétrons que podem ocupar a camada K ($n=1$) desde que seus spins sejam antiparalelos. Seu estado eletrônico fundamental é, portanto, um estado 1^1S , isto é, $L=0$ e $S=0$. O estado excitado mais baixo é um estado tripleto 2^3S_1 , metaestável, cujo tempo de vida é da ordem de 10^{-4} seg., situando-se no ultravioleta em $160\,000 \text{ cm}^{-1}$ não estando por isso, representado na Fig.III.2.

Tratando-se de um gás com condutividade térmica 10 vezes maior do que a condutividade térmica do N_2 e do CO_2 , o papel desempenhado pelo He no resfriamento relativamente rápido do plasma de modo a torná-lo re-utilizável⁽⁵²⁾, é muito importante.

A.4 - Processos de Excitação e Des-excitação

Durante a descarga elétrica na mistura (CO_2 , N_2 , He) vários processos podem concorrer para a população do nível superior (00^0_1) do laser :

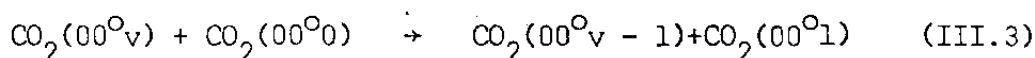
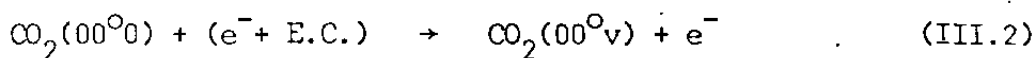
a) a excitação direta das moléculas de CO_2 do estado fundamental (00^0_0) para o estado superior do laser (00^0_1) através de colisões com elétrons, segundo a reação :



a qual é bastante eficiente considerando-se que a transição $\text{CO}_2(\Sigma_g^+, 00^0_0) \rightarrow \text{CO}_2(\Sigma_u^+, 00^0_1)$ é permitida via transição de dipolo elétrico*. Analogamente sendo permitidas, para a molécula de CO_2 , transições óticas do tipo $(00^0_0) \rightarrow (00^0_v)$, espera-se também ser bastante efetiva essa excitação via colisões com elétrons. Por outro lado, sendo os níveis (00^0_v) aproximadamente

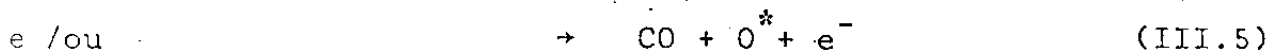
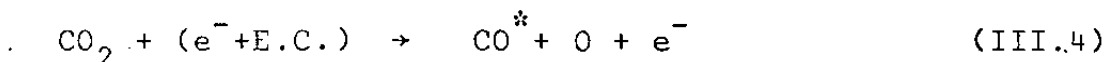
* Embora seja conhecido o fato de que a excitação de certas moléculas via colisão de elétrons, de um estado i para um estado f , é mais provável quando a referida transição é permitida oticamente, Stamatovic e Schulz⁽⁵³⁾ mostraram que mesmo transições proibidas oticamente podem ter uma seção de choque alta para excitação por elétrons, bem perto do limiar.

igualmente espaçados, estes uma vez excitados, podem ter sua energia transferida, em ressonância através de colisões via um processo cascata, para o nível superior do laser (00^01) como descrito pelas reações :

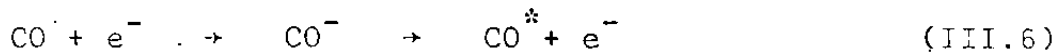


etc..

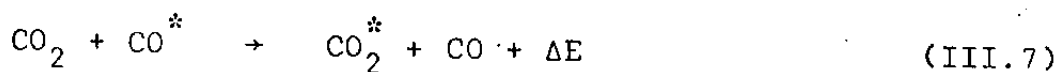
b) a dissociação de moléculas de CO_2 pela ação da descarga elétrica, segundo a reação



com a consequente formação de moléculas de CO (Eq.(III.5)) que por sua vez se excitam sob o impacto dos elétrons segundo a reação :

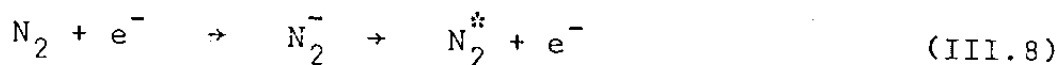


Além de ser grande a seção de choque total para este processo ($8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ segundo Schulz⁽⁵⁴⁾), os níveis vibracionais excitados da molécula de CO não diferem muito dos níveis correspondentes da molécula de CO_2 , sendo portanto eficaz a transferência de energia quase ressonante, através de colisões entre os dois tipos de moléculas, isto é :

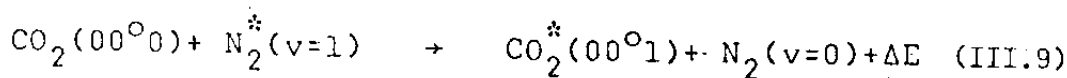


onde $\Delta E (-170 \text{ cm}^{-1})$ é a diferença de energia entre os níveis vibracionais do par de moléculas (CO_2 , CO).

c) a obtenção de moléculas excitadas de nitrogênio, N_2^* ($v=1, 2$, etc.) é muito eficiente via o processo de colisão com os elétrons de uma descarga elétrica, pois a seção de choque total para este processo é grande⁽⁵⁴⁾, da ordem de $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, para excitar estados de $v=1$ a $v=8$. A reação pode ser escrita



Particularmente, moléculas de N_2^* ($v=1$) são extremamente eficazes na excitação de moléculas de CO_2^* ($00^0 1$) por transferência de energia através de colisões num processo quase ressonante visto que $\Delta E \sim -18 \text{ cm}^{-1}$. Além disso, a taxa de des-excitação de N_2^* ($v=1$) é de $8,8 \text{ seg}^{-1}$ ⁽⁵⁵⁾ para pressões de alguns torr, o que implica num tempo de vida longo para o estado $v=1$ da molécula de N_2^* , pois sendo proibida a transição radiativa $v=1 \rightarrow v=0$, restam apenas para a des-excitação desta molécula, colisões com outras moléculas e com as paredes da cavidade do laser, sendo estes processos muito lentos a baixas pressões. A equação que descreve essa reação pode ser escrita :

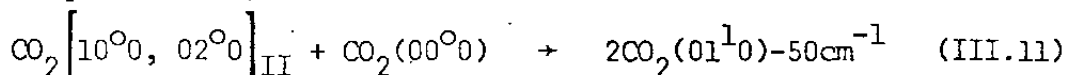
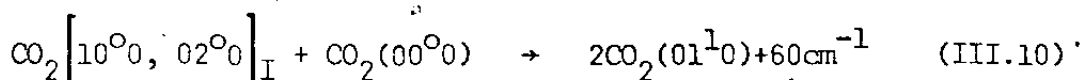


onde $\Delta E \sim -18 \text{ cm}^{-1}$.

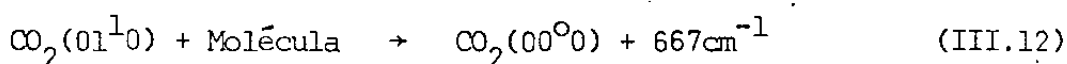
Para a criação eficiente da inversão de população entre o nível (00^01) superior, e cada um dos níveis $[10^00, 02^00]_I$ e $[10^00, 02^00]_{II}$ inferiores do laser, é fundamental que a eficiência para a excitação destes níveis inferiores seja menor do que a eficiência para a excitação do nível superior (00^01) . Isto é o que ocorre na excitação por colisão com as moléculas de $N_2^*(v=1)$ porque, estando aqueles níveis inferiores separados por 900cm^{-1} do nível $v=1$ da molécula de N_2^* , a transferência de energia não é quase ressonante. Por outro lado, as transições que ocorrem durante essa excitação são ambas proibidas por transição de dipolo elétrico, a saber: $N_2^*(v=1) \rightarrow N_2(v=0), \text{CO}_2(00^00) \rightarrow \text{CO}_2[10^00, 02^00]_I, \text{CO}_2(00^00) \rightarrow \text{CO}_2[10^00, 02^00]_{II}$. Além disso, os tempos de vida dos níveis $[10^00, 02^00]_I$ e $[10^00, 02^00]_{II}$ são menores do que o tempo de vida do nível (00^01) ^(43, 45).

Concluindo portanto, a presença das moléculas de N_2 no meio, conduzem a uma excitação seletiva do nível superior do laser, o qual atinge grande população. Isto, associado aos tempos de vida relativos dos níveis em jogo preenchem a condição para uma inversão de população altamente eficiente.

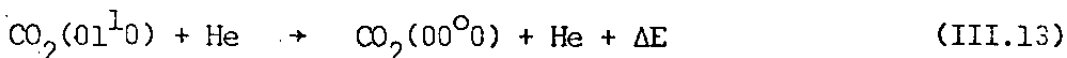
Entretanto o nível (01^10) apresentado na Fig.III.2 desempenha papel importante na relaxação dos níveis $[10^00, 02^00]_I$ e $[10^00, 02^00]_{II}$ para o estado fundamental (00^00) , visto que não são permitidas transições óticas diretas entre os dois níveis inferiores do laser e o estado fundamental da molécula de CO_2 . As taxas de decaimento radiativo para as transições $[10^00, 02^00]_I \rightarrow (01^10)$ e $[10^00, 02^00]_{II} \rightarrow (01^10)$ são muito pequenas ⁽⁵⁶⁾ isto não constituindo problema visto que moléculas de CO_2 no estado fundamental (00^00) contribuem eficientemente para a des-excitação via colisões aproximadamente ressonantes ($\Delta E \leq kT$) segundo as reações :



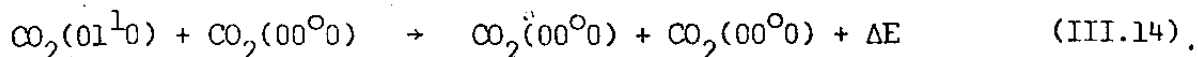
Entretanto o tempo de vida do nível $(01^1 0)$ é relativamente longo⁽⁵⁶⁾ e torna-se portanto necessário desativá-lo fazendo-se uso novamente da transferência de energia quase ressonante através de colisões entre moléculas, como descreve a reação :



Embora as moléculas de CO_2 e de N_2 já presentes no meio ativo sirvam razoavelmente ao propósito descrito na reação (III.12), moléculas ou átomos mais leves tais como as moléculas de H_2 e os átomos de He (cujas taxas de desativação são 130.000 e $4.000 \text{ seg}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ respectivamente⁽⁵⁷⁾) são mais efetivos. Isto se deve provavelmente à maior seção de choque para desativação por colisão e também à maior velocidade térmica destas moléculas e átomos no gás. Patel et al.⁽⁵⁸⁾ concluíram que o papel do He é o de melhorar a excitação das moléculas de $\text{CO}_2(00^0 0)$ seja por excitação direta seja através da melhoria da produção de moléculas de $\text{N}_2^*(v)$ que por sua vez excitam as de $\text{CO}_2(00^0 0)$. Sobolev e Sokolov⁽⁵⁹⁾ compararam as taxas de relaxação do nível $(01^1 0)$, via colisão com átomos de He, em reações do tipo :



e via a colisão entre duas moléculas de CO_2 segundo a reação



sendo 20 vezes maior a taxa para o primeiro processo (Eq.III.13).

Por outro lado eles argumentam que num tubo de 25 mm de diâmetro, a temperatura dos elétrons para uma pressão de He igual a 10 torr, é igual a 22.000°K, enquanto que para uma pressão de He igual a 5 torr, é igual a 35.000°K e que portanto a presença de He na mistura pode conduzir a uma compensação do processo de desativação de elétrons durante a interação ressonante com as moléculas de N₂ e de CO.

Em resumo, o laser de CO₂ constituído da mistura de gases (CO₂, N₂, He) resulta essencialmente da atuação de vários processos de transferência ressonante de energia, entre essas moléculas. Sua eficiência, definida como a razão entre a potência de saída e a potência de entrada, é da ordem de 20% sendo portanto várias ordens de grandeza maior do que a eficiência de qualquer laser de gás. Como exemplo, podemos citar o laser de He-Ne com eficiência da ordem de 0,1% e o laser de A₂⁺ com eficiência da ordem de 0,02%.

B. Construção do laser de CO₂

A cavidade foi montada sobre um trilho de aço de 4,5m de comprimento, tratando-se de uma versão semelhante a uma cavidade construída anteriormente⁽⁶⁰⁾ (Fig.III.3). O tubo de vidro pirex é formado por 3 seções com 1 metro de comprimento cada uma, com diâmetros de 25 milímetros, 30 milímetros e 35 milímetros respectivamente. A diferença de energia entre os estados v₂ e fundamental da molécula de CO₂ é de apenas 667 cm⁻¹ sendo importante portanto manter o gás à baixa temperatura para evitar que o estado v₂ seja ter-

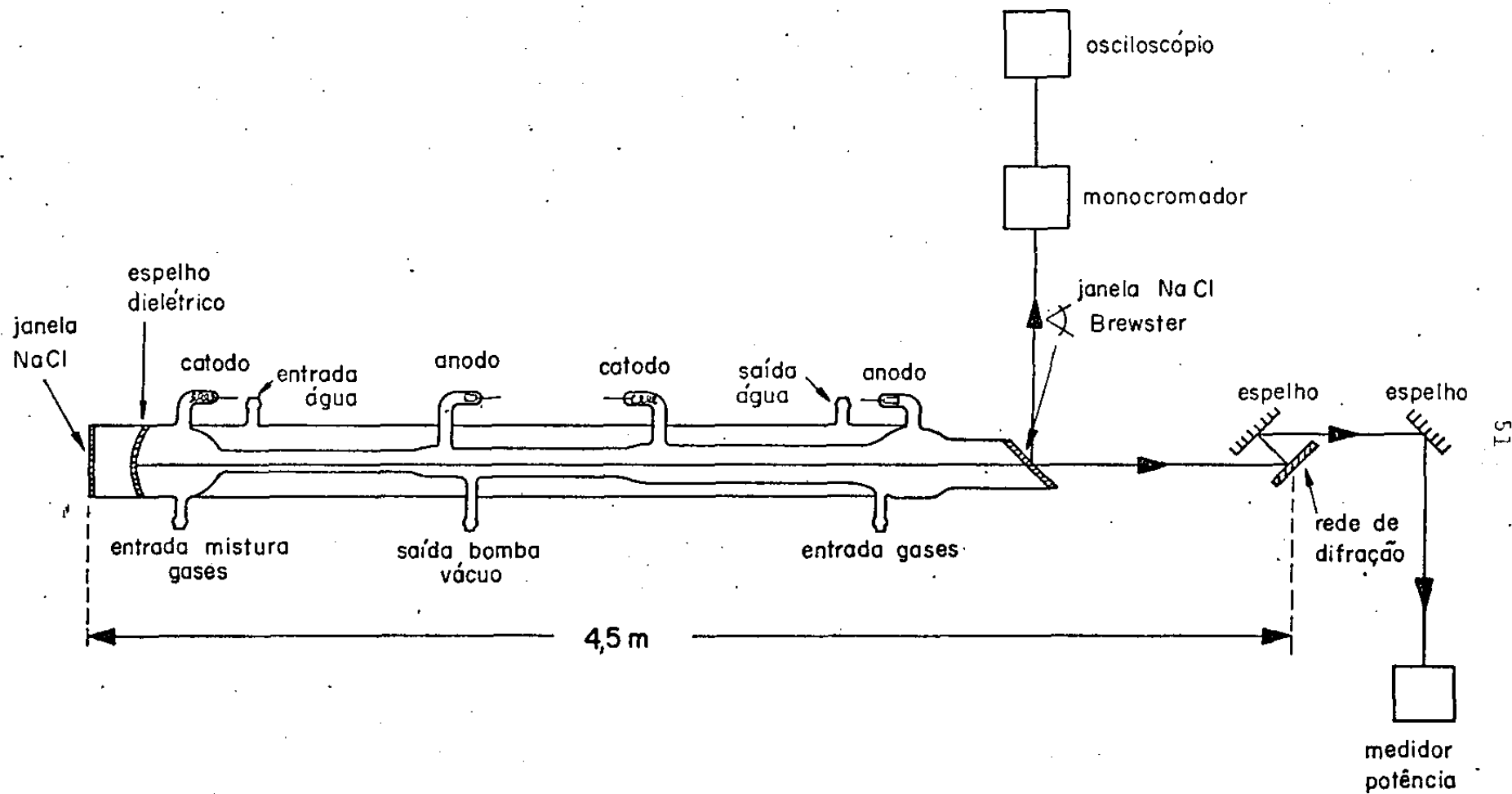


Fig. III.3 - Cavidade de descarga para o laser de CO₂ e montagem experimental para registro de frequência e potência.

micamente populado. Com este propósito o tubo do laser é revestido com uma camisa de vidro para o resfriamento à água.

Os eletrodos foram espaçados igualmente ao longo do tubo do laser e a descarga foi aplicada a cada seção individualmente. Os catodos foram feitos de espiras de alumínio, os anodos com cadinhos de platina e ambos foram soldados a barras de tungstênio.

A cavidade do laser foi fechada numa das extremidades por um espelho côncavo de 20 metros de raio. Trata-se de um espelho dielétrico de substrato de germânio colocado dentro da coluna do gás, sendo portanto esta extremidade do tubo fechada por uma janela de NaCl. Na outra extremidade o tubo foi fechado por uma janela de NaCl colocada em ângulo de Brewster e a cavidade foi terminada por uma rede de difração.

Os gases foram ligados diretamente de cilindros individuais de CO_2 , N_2 e He (Airco Ind., tipo laboratório) para o tubo do laser, através de três válvulas de agulha para vácuo, reguladas de modo a fornecer as pressões parciais de cada gás. Uma bomba de vácuo primária (Edwards, com capacidade ~ 50 litros/min.) mantinha um fluxo constante da mistura do gás e um manômetro McLeod registrava as pressões.

A mistura de gases era excitada continuamente por uma fonte de tensão de 12 kv d.c. que fornecia uma corrente de 40 mA. A Fig. III.4 mostra um esquema do circuito utilizado na alimentação do laser.

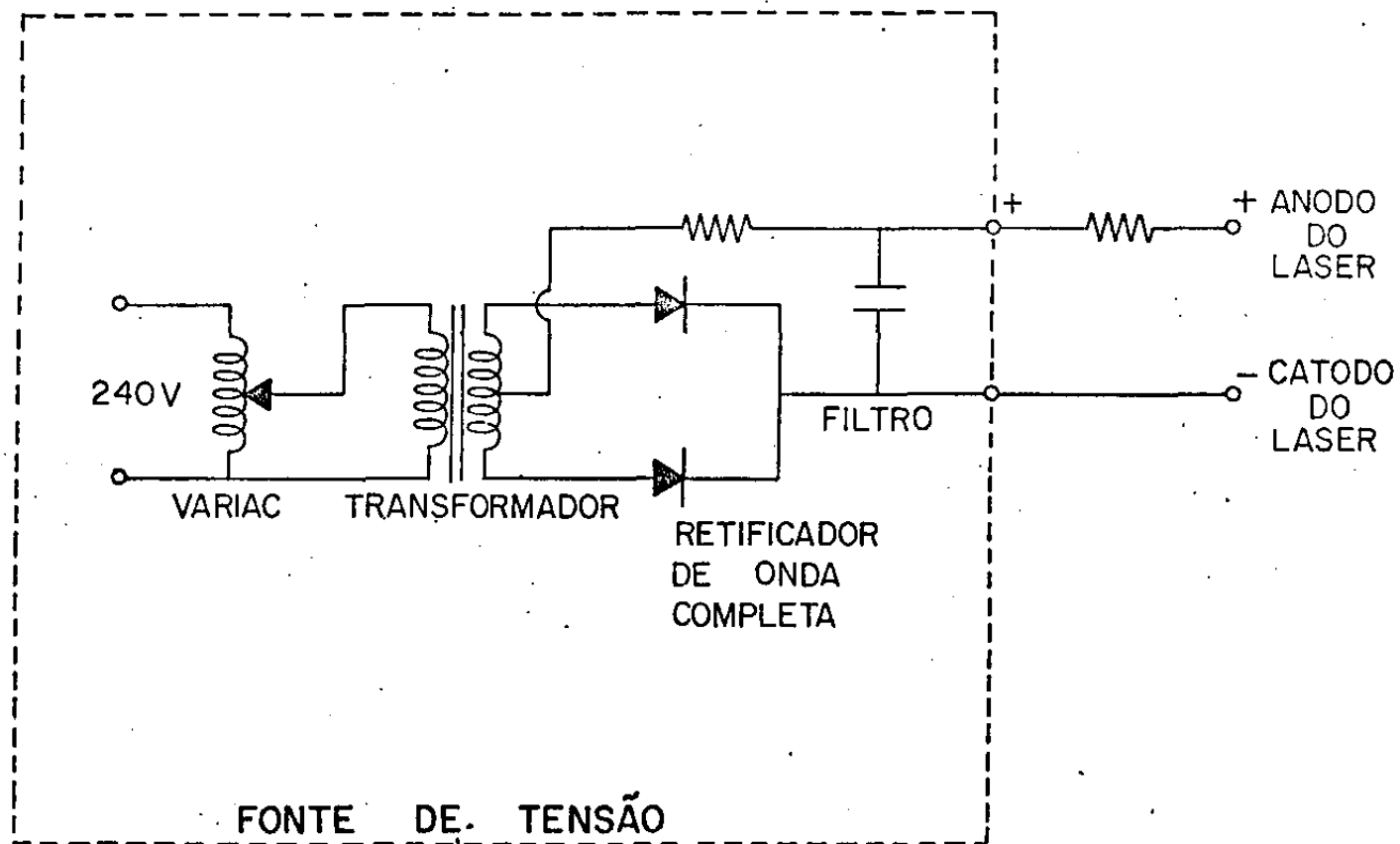


Fig. III.4 - Esquema do circuito utilizado na alimentação do laser.

C. Laser de CO₂ em operação contínua ("CW")

Diversos trabalhos^(44,61,62) apresentaram linhas do laser de CO₂ obtidas nas bandas vibracionais-rotacionais $00^{\circ}1 - [10^{\circ}0, 02^{\circ}0]_{II}$ e $00^{\circ}1 - [10^{\circ}0, 02^{\circ}0]_{I}$, para o regime de operação contínua ("CW") do laser de CO₂. Um número particularmente grande destas linhas foi observado por Lee e Faust⁽⁶³⁾ num fluxo de uma mistura CO₂-N₂-He, excitada por pulsos quadrados de aproximadamente 100mA de corrente, 300μseg de duração e com uma repetição de 360cps. Eles usaram para a seleção das linhas uma rede Bausch & Lomb com 150 linhas por milímetro "blazed" em 37°. A potência média das linhas mais fortes era de aproximadamente 2 watts e foi necessário usar um espelho dielétrico parcialmente refletor no lado oposto, para o acoplamento externo da potência.

No presente trabalho, a cavidade é essencialmente igual à das Refs. (60) e (63) (Fig. III.3), mas a rede de vidro foi substituída por uma rede matriz (original) de cobre, revestida com ouro, tendo 3600 linhas por polegada, e "blazed" em 37° (Photo Technical Research, Inc.). De acordo com Manuccia et al.⁽⁶⁴⁾ as redes réplicas são danificadas com potências internas à cavidade da ordem de 50 watts. Com a rede de metal o acoplamento de 10% que se obtém na ordem zero é suficiente, não havendo necessidade de um acoplamento através de um espelho parcialmente refletor na outra extremidade. Um sistema de espelhos faz com que o feixe saindo do laser permaneça espacialmente fixo durante a varredura de várias linhas. As frequências foram medidas com um monocromador Bausch & Lomb de 1/2m colocado de modo a interceptar o feixe (extraordinariamente fraco) refletido na janela de Brewster. A potência foi registrada por uma termopilha Modelo 210 da Coherent Radiation (Fig. III.3).

Devido a grande dissipação de calor durante o funcionamento do laser em regime contínuo, tornou-se necessário resfriar a cavidade com água à temperatura ambiente, fluindo numa camisa de vidro que envolve o tubo do laser.

Em condições ótimas de funcionamento, as pressões parciais foram escolhidas assim : CO_2 : 2,5 torr, N_2 : 1,5 torr e He: 5,5 torr.

Quando acoplamos a potência ao exterior da cavidade através da rede de difração, então usamos na outra extremidade um espelho de germânio 100% refletor. Nestas condições o laser oscilou num total de 96 linhas individuais correspondentes às bandas vibracionais-rotacionais $00^0_1 - [10^0_0, 02^0_0]_{\text{I}}$ e $00^0_1 - [10^0_0, 02^0_0]_{\text{II}}$ da molécula de CO_2 varrendo a região de frequências de 904cm^{-1} à 1091cm^{-1} . Observamos as linhas mais fortes na banda $00^0_1 - [10^0_0, 02^0_0]_{\text{II}}$, tais como a P(14) e a R(16) com potências de saída de 22 watts e 25,5 watts respectivamente, em funcionamento individual.

A Tabela III.1 abaixo dá as linhas observadas em^(44, 61, 62) e também as observadas no presente trabalho. Neste, as frequências das 96 linhas por nós observadas em regime "CW" e as daquelas observadas em regime "Q-switched" que veremos a seguir, foram determinadas com uma precisão de $(\pm 0,2)\text{cm}^{-1}$.

Tabela III.1 - Linhas do laser de CO_2 contínuo, observadas nas Refs. 44, 61 e 62 e no presente trabalho.

Trabalho	Linhas observadas no laser de CO_2 contínuo .	
	banda $00^01 - [10^00, 02^00]_I$	banda $00^01 - [10^00, 02^00]_{II}$
Ref. 44	P(12) a P(38)	P(22) a P(34)
Ref. 61	P(12) a P(48) R(0) a P(50)	P(2) a P(52) R(0) a R(52)
Ref. 62	P(2) a P(56) R(2) a R(54)	P(2) a P(60) R(2) a R(54)
trabalho presente (excitação D.C. - "CW")	P(4) a P(60) R(2) a R(44)	P(4) a P(48) R(2) a R(44)

Patel⁽⁴⁴⁾ observou as linhas mais potentes como sendo a P(28) da banda $00^01 - [10^00, 02^00]_I$ e a P(24) da banda $00^01 - [10^00, 02^00]_{II}$ com potências de saída de lmW em ambas; Moeller e Rigden⁽⁶¹⁾ conseguiram melhorar as potências de saída de suas linhas mais fortes passando de $\sim 1,6$ watts para ~ 24 watts quando eles usaram numa das extremidades da cavidade, um espelho com 30% de transmissão ao invés de um espelho com 2% de transmissão; Meyer et al.⁽⁶²⁾ não se referem à potência de saída que observaram. Representamos nas Figs.III.5 e III.6 algumas das frequências e intensidades das potências correspondentes, observadas no presente trabalho.

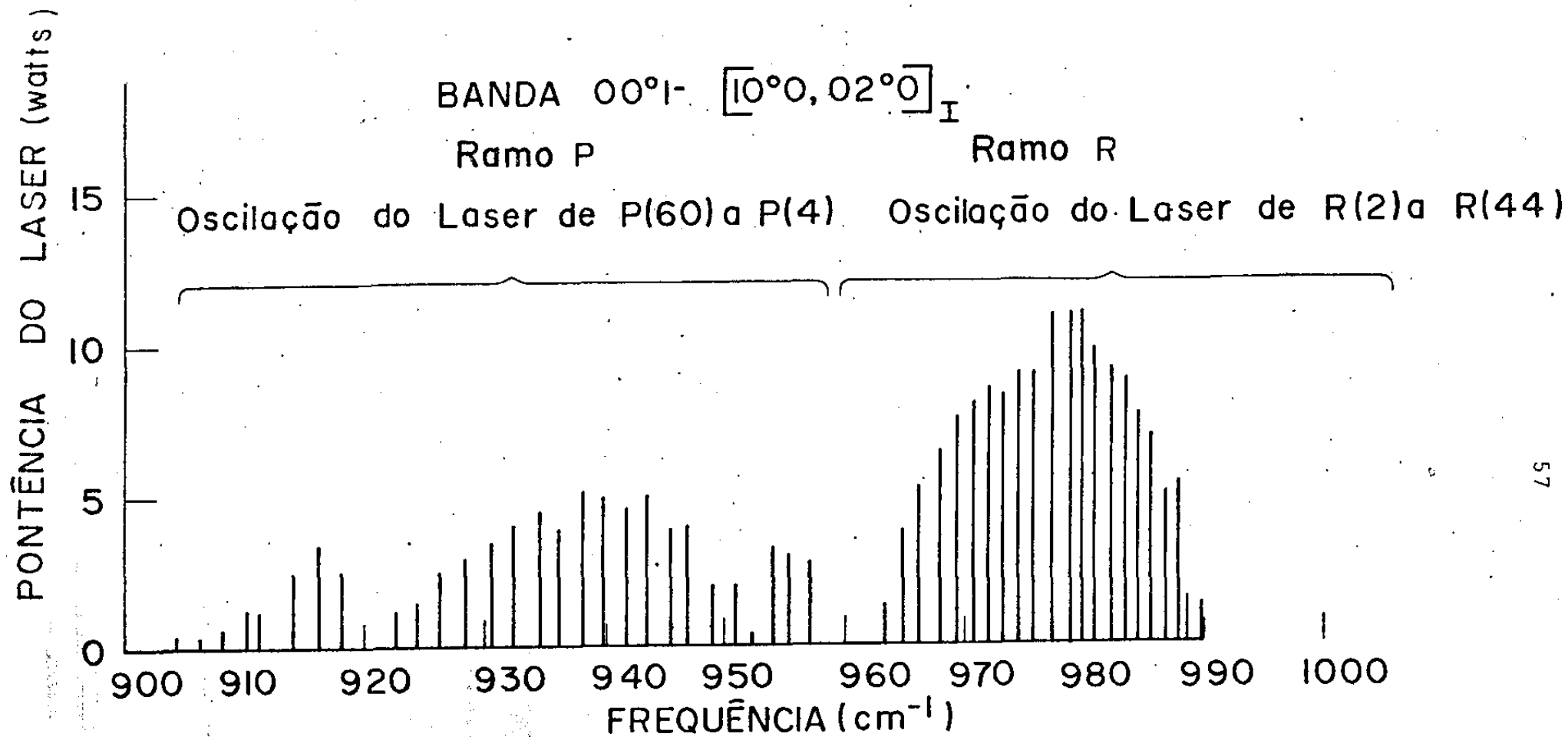


Fig. III.5- Representação das frequências e correspondentes intensidades de potência da banda $00^{\circ}1 - [10^{\circ}0, 02^{\circ}0]_I$ observadas em funcionamento contínuo (CW).

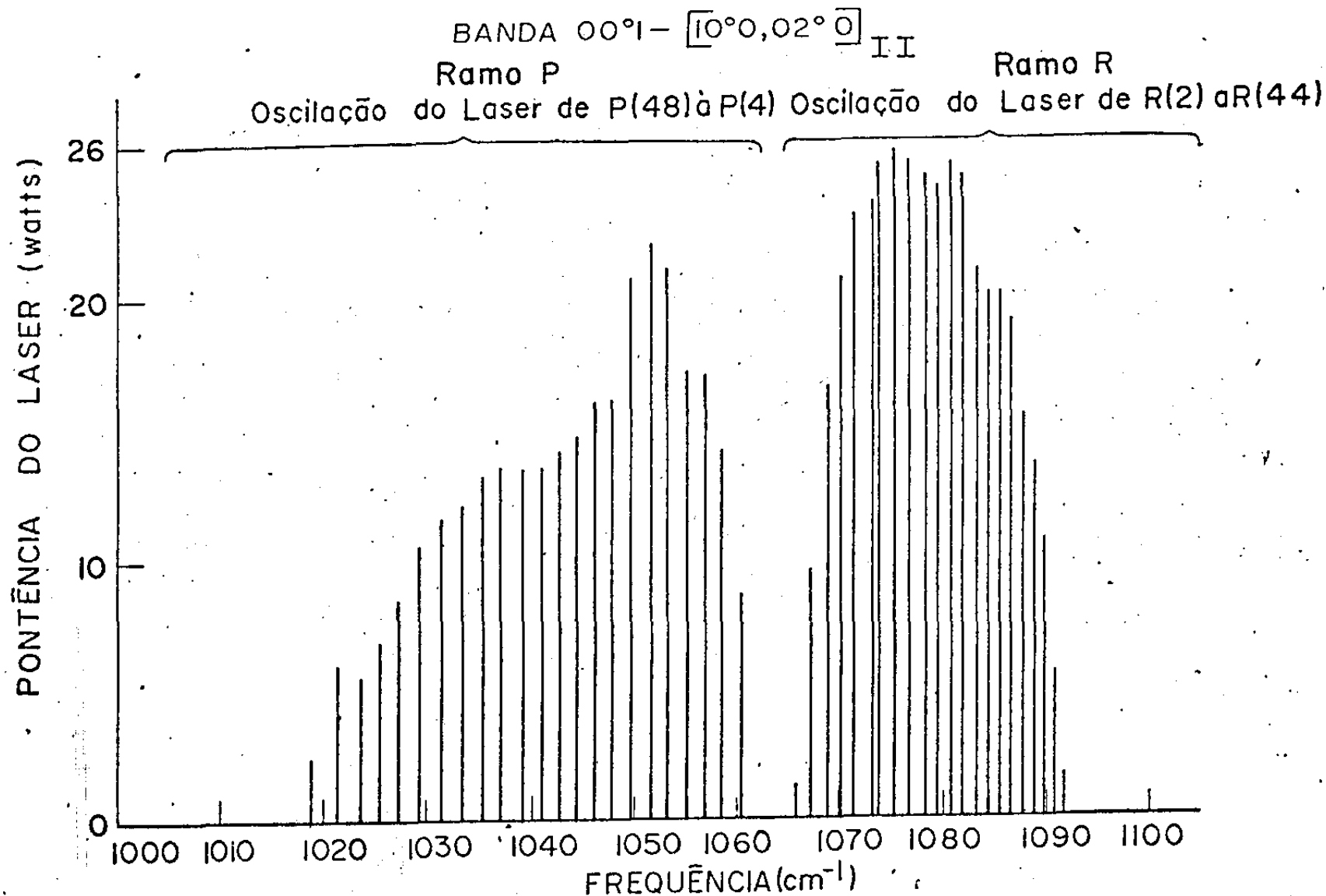


Fig. III.6-Representação das frequências e correspondentes intensidades de potência da banda $00^{\circ}1 - [10^{\circ}0, 02^{\circ}0]_{II}$ observadas em funcionamento contínuo (CW).

D . Laser de CO_2 em operação pulsada por chaveamento Q ("Q-switched")

Para o funcionamento do laser com chaveamento Q a cavidade ressonante é a mesma que foi utilizada em funcionamento contínuo, apenas com duas modificações: a rede de cobre foi substituída por uma rede de vidro em rotação, presa ao pino de um motor e para acoplar a potência externamente usou-se um espelho de germânio 85% refletor. (A Fig. III.7 mostra um esquema do circuito utilizado para girar a rede).

O melhor funcionamento do laser foi obtido com pressões parciais: 2,5 torr para o CO_2 ; 1,5 torr para o N_2 e 5,5 torr para o He e com corrente de descarga de ~ 40 mA. Nestas condições foi possível identificar 81 linhas: 41 na banda $00^01 - [10^00,02^00]_I$ e 40 na banda $00^01 - [10^00,02^00]_{II}$ (Tabela III.2 abaixo). A potência média conseguida para as linhas mais intensas, ex.: P(32) e P(34) da banda $00^01 - [10^00,02^00]_{II}$ foi de 1,5 watts. Os pulsos do laser tinham duração de 600 nseg e a potência de pico era de 5 kwatts. A Fig. III.8 mostra traços típicos do pulso do laser. A Tabela III.3 no final deste capítulo apresenta as linhas observadas em operação com chaveamento Q.

Tabela III.2 - Linhas do laser de CO_2 "Q-switched", observadas no presente trabalho

banda $00^01 - [10^00,02^00]_I$	banda $00^01 - [10^00,02^00]_{II}$
P(4) à P(44)	P(2) à P(44)
R(2) à R(40)	R(4) à R(38)

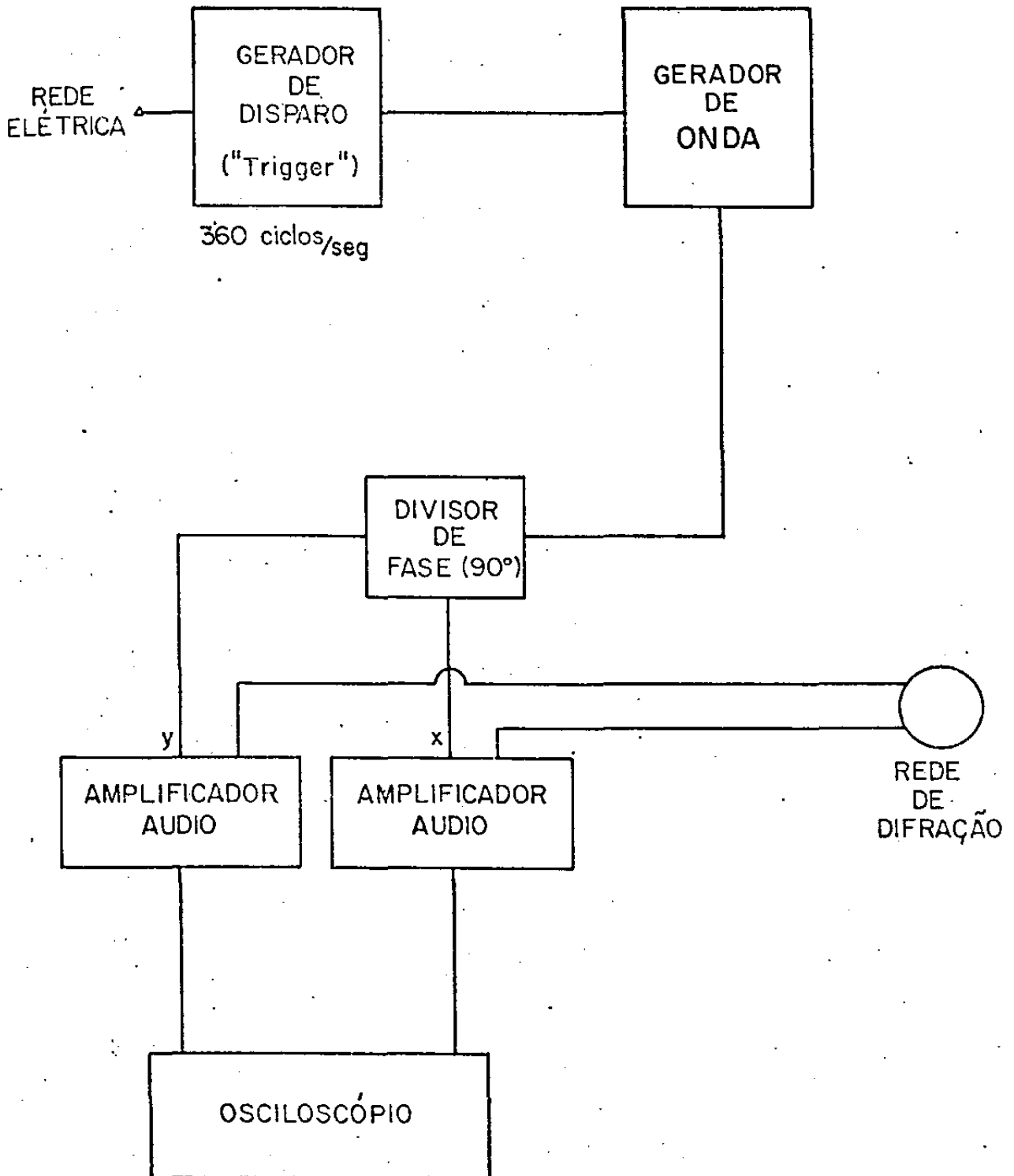


Fig. III. 7 - Esquema do circuito utilizado para girar a rede do laser de CO₂ operando com chaveamento Q.

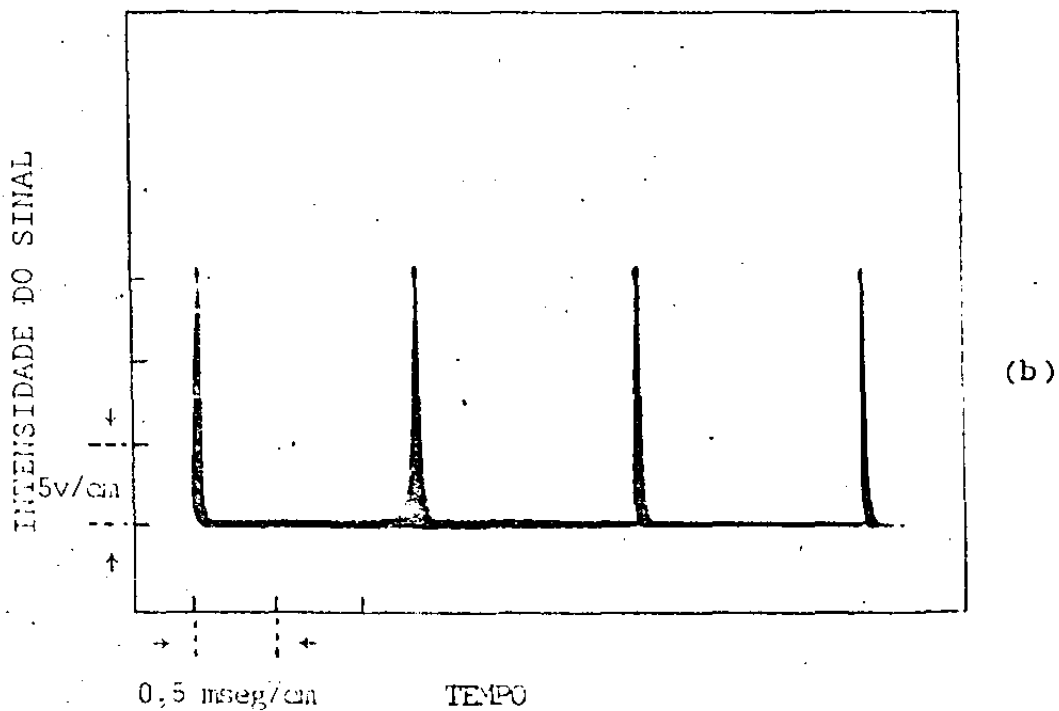
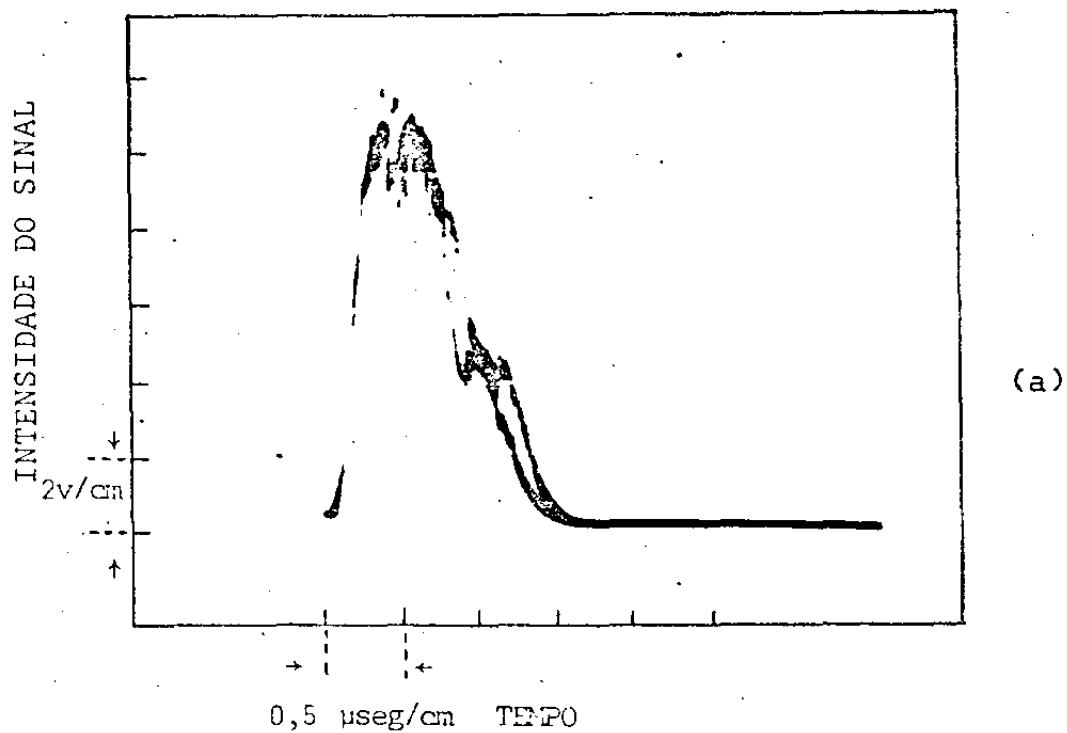


Fig. III.8 - Traços típicos de pulsos do laser de CO_2 com chaveamento Q .

III.2 - Criostatos

As medidas preliminares no presente trabalho foram feitas com o uso de um "Cryo-tip" modelo LT-3-110B da Air Products and Chemicals, Inc. Trata-se de um refrigerador que trabalha por transferência do líquido criogênico e que opera na região de 4°K a 300°K . As medidas preliminares foram tomadas à temperatura de nitrogênio líquido. Posteriormente usamos um "Cryo-cooler" modelo 21 da Cryogenic Technology, Inc. que trabalha no intervalo de temperatura de 10°K a 373°K . Neste criostato, não é necessário o reservatório do líquido criogênico. Durante o funcionamento, um fluxo contínuo do gás hélio que estava sob pressão, se expande, resfria o ambiente e retorna ao compressor para ser repressurizado e rejeitar o calor recebido.

Tanto o "Cryo-tip" quanto o "Cryo-cooler" possuíam um aquecedor elétrico para fazer a varredura da temperatura.

Durante a maior parte de nosso trabalho usamos principalmente o "Cryo-cooler" devido a sua vantagem sobre o "Cryo-tip" no que se refere aos problemas envolvidos com a transferência do hélio.

III.3 - Deteccção

Um detector de germânio dopado com ouro (Au:Ge) foi usado para estudar a intensidade relativa das linhas, assim como a forma do pulso, do laser com chaveamento Q. O elemento detector, com dimensões $1,5 \times 1,5 \times 5$ mm foi montado numa pequena chapa de cobre ("heat sink"), num dewar de vidro sendo que os conta-

tos para o exterior foram feitos com fios de cobre. Sua melhor resposta ocorre à temperatura de 60°K e isto pode ser conseguido aproximadamente, usando-se nitrogênio líquido (77°K). A resposta espectral se estende de $1\text{ }\mu\text{m}$ à $10,6\text{ }\mu\text{m}$ e sua detectividade máxima ocorre à $4\text{ }\mu\text{m}$, mas ainda é suficiente para o seu funcionamento.

O dewar foi montado numa caixa metálica munida de um espelho elipsoidal tal que a radiação coletada à 90° podia ser focalizada no elemento detector pelo deslizamento e rotação do dewar sobre a caixa. Devido a ser pequena a detectividade em $10,6\text{ }\mu\text{m}$, a percentagem de radiação que incide no detector é importante. O resfriamento do dewar também é essencial porque em detectores foto-condutores existem níveis que estão muito próximos do limite superior da banda de valência e estes níveis são populados por excitação térmica à temperatura ambiente.

A Fig. III.9 mostra um exemplo típico da saída de um fotocondutor e o circuito bias, onde R_c é a impedância do elemento detector; E_b e I_b são respectivamente a voltagem bias e a corrente que são otimizadas para máxima resposta e são fornecidas pelo fabricante; R_l é o resistor de carga e é escolhido igual à R_c para a obtenção de máxima detectividade.

Para a medida das intensidades relativas obtivemos dados preliminares por duas maneiras: a) dispondo o sinal do detector na tela de um Osciloscópio H-P, modelo 175A e b) recebendo o sinal do detector num PAR-Boxcar Integrator, modelo 160 acoplado a um Registrador X-Y para desenhar o pulso. Os dados obtidos nas duas maneiras mostraram ser consistentes entre si, e a utilização do osciloscópio, foi escolhida para o estudo das variações da intensidade do pulso.

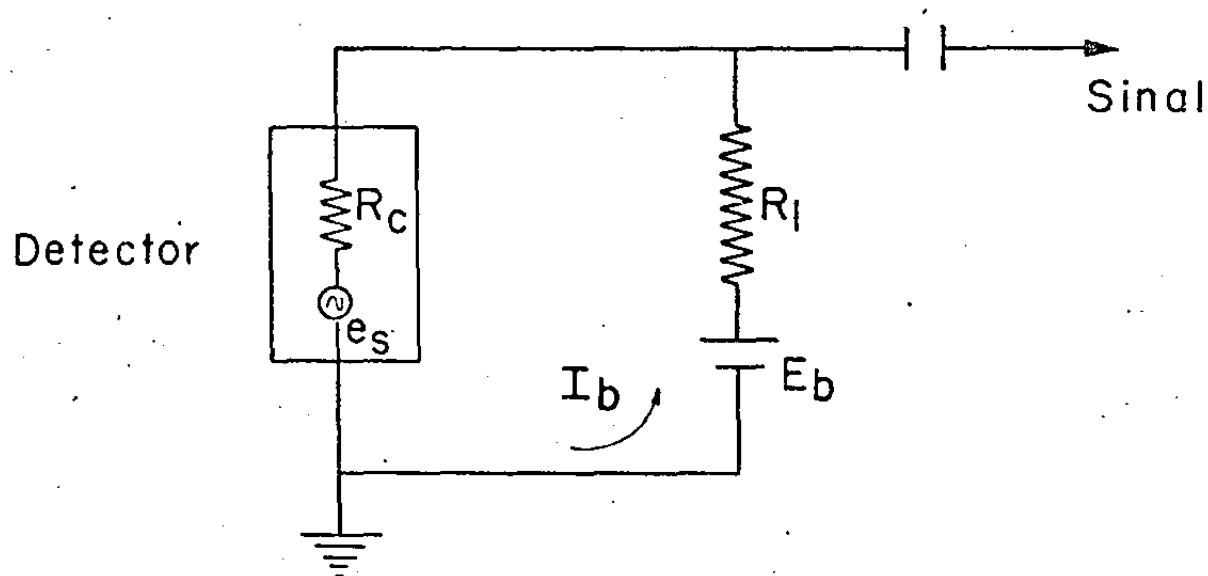


Fig. III.9-Detector e circuito de polarização típico daquele usado na detecção de radiação do laser de CO_2 .

Tabela III.3 - Frequências do laser de CO_2 com chaveamento Q ("Q-Switched"), identificadas no presente trabalho.

Banda Vibracional $00^0_1 - [10^0_0, 02^0_0]$ II

Ramo R

Linha Rotacional R(J)	Compr. Onda Medido	
	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
R(38)	9,1840	1088,9
R(36)	9,1920	1087,9
R(34)	9,2016	1086,8
R(32)	9,2112	1085,6
R(30)	9,2208	1084,5
R(28)	9,2304	1083,4
R(26)	9,2400	1082,3
R(24)	9,2496	1081,1
R(22)	9,2624	1079,6
R(20)	9,2720	1078,5
R(18)	9,2832	1077,2
R(16)	9,2960	1075,7
R(14)	9,3104	1074,1
R(12)	9,3184	1073,1
R(10)	9,3296	1071,9
R(8)	9,3440	1070,2
R(6)	9,3552	1068,9
R(4)	9,3712	1067,1

Banda Vibracional $00^{\circ}1 - [10^{\circ}0, 02^{\circ}0]$ II

Ramo P

Linha Rotacional R(J)	Compr. Onda Medido	
	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
P(2)	9,4096	1062,7
P(4)	9,4224	1061,3
P(6)	9,4464	1058,6
P(8)	9,4608	1057,0
P(10)	9,4720	1055,7
P(12)	9,4896	1053,8
P(14)	9,5056	1052,0
P(16)	9,5200	1050,4
P(18)	9,5376	1048,5
P(20)	9,5520	1046,9
P(22)	9,5696	1044,0
P(24)	9,5872	1043,1
P(26)	9,6000	1041,7
P(28)	9,6160	1039,9
P(30)	9,6416	1037,2
P(32)	9,6592	1035,1
P(34)	9,6752	1033,6
P(36)	9,6928	1031,7
P(38)	9,7136	1029,5
P(40)	9,7312	1027,6
P(42)	9,7472	1025,9
P(44)	9,7744	1023,1

Banda Vibracional $00^0_1 - [10^0_0, 02^0_0]_I$

Ramo R

Linha Rotacional R(J)	Compr. Onda Medido	
	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
R(40)	10,1248	987,7
R(38)	10,1376	986,4
R(36)	10,1472	985,5
R(34)	10,1584	984,4
R(32)	10,1696	983,3
R(30)	10,1824	982,1
R(28)	10,1952	980,9
R(26)	10,2064	979,8
R(24)	10,2208	978,4
R(22)	10,2333	977,2
R(20)	10,2448	976,1
R(18)	10,2608	974,6
R(16)	10,2768	973,1
R(14)	10,2896	971,9
R(12)	10,3040	970,5
R(10)	10,3184	969,1
R(8)	10,3344	967,6
R(6)	10,3488	966,3
R(4)	10,3664	964,7
R(2)	10,3808	963,3

Banda Vibracional $00^{\circ}1 - [10^{\circ}0, 02^{\circ}0]_I$

Ramo P

Linha Rotacional P(J)	Compr. Onda Medido	
	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
P(2)	$(\sim 10,4232)(\sim 959,4)^*$	
P(4)	10,4416	957,7
P(6)	10,4592	956,1
P(8)	10,4752	954,6
P(10)	10,4960	952,7
P(12)	10,5136	951,1
P(14)	10,5328	949,4
P(16)	10,5504	947,8
P(18)	10,5728	945,8
P(20)	10,5936	944,0
P(22)	10,6096	942,5
P(24)	10,6304	940,7
P(26)	10,6528	938,7
P(28)	10,6752	936,9
P(30)	10,6976	934,9
P(32)	10,7168	933,1
P(34)	10,7392	931,2
P(36)	10,7632	929,1
P(38)	10,7840	927,3
P(40)	10,8096	925,1
P(42)	10,8320	923,2
P(44)	10,8592	920,9

* - Não observada em nosso trabalho.

CAPÍTULO IV - A EXPERIÊNCIA E SEUS RESULTADOS

IV.1 - Preparação das amostras

Cristais puros de fluoreto de cálcio, assim como cristais de fluoreto de cálcio contendo ítrio, ou elementos terras raras, como impurezas, foram obtidos na "Optovac Inc" com concentrações de 0,05, 0,5 e 1% molar.

Na hidrogenação de nossas amostras utilizamos, essencialmente, a mesma técnica de difusão empregada por Hall e Schumacher⁽³⁷⁾ na hidrogenação de cristais puros de CaF_2 . Neste processo as amostras são encerradas numa câmara especial em presença de um catalizador metálico e aquecidas à 900°C numa atmosfera de hidrogênio. Para isto construímos uma câmara tubular de quartzo contendo uma cuba de cerâmica onde foram encerradas as amostras em presença de raspas de alumínio metálico. A câmara foi pré-aquecida, para a liberação de impurezas, a uma temperatura um pouco abaixo da temperatura de fusão do alumínio (660°C) e então evacuada até 10^{-7} mm Hg. A seguir admitimos hidrogênio puro na câmara a uma pressão de $1/3$ atm e então a selamos hermeticamente. O conjunto todo foi aquecido em um forno Marshall, modelo 1022 (600 - 1200°C), à 900°C e mantido nesta temperatura durante 24 horas. As amostras foram então resfriadas bruscamente, à temperatura ambiente, removendo-se a câmara do forno.

Jones et al.^(24,25) estudando cristais de CaF_2 dopados com elementos terras raras trivalentes (TR^{3+}) e hidrogenados, examinaram os diversos tipos de espectros resultantes de diferentes tratamentos térmicos a que eram submetidos os cristais duran-

te e após a hidrogenação. Para cristais com concentrações do TR^{3+} entre 0,02 e 1% molar, existe uma diferença marcante nos espectros observados em função do tempo de resfriamento dos cristais após a hidrogenação. Assim, para um resfriamento lento ($20^\circ/\text{h}$) o espectro apresenta-se complexo denunciando diferentes posições ocupadas pelo íon H^- na rede. Para um resfriamento rápido, como aquele por nós utilizado na preparação das amostras, o espectro torna-se mais simples havendo, nesta situação, uma maior concentração de íons H^- na posição intersticial adjacente ao íon TR^{3+} , do que na situação criada pelo resfriamento lento.

O alumínio metálico que envolve os cristais age como catalizador. A superfície do metal reage facilmente com as substâncias eventualmente presentes funcionando como um coletor de impurezas. Ao mesmo tempo, a ação catalítica do Al facilita a formação de íons H^- que se difundem nos cristais de CaF_2 atingindo concentrações de até $4 \times 10^{19}/\text{cc}^{(18)}$. Após a hidrogenação, os cristais foram limpos e polidos até obter-se espessuras de 0,5mm.

Para o estudo que será relatado neste trabalho preparamos, usando a técnica acima descrita, as seguintes amostras de cristais de fluoreto de cálcio hidrogenado: um puro ($\text{CaF}_2:\text{H}^-$), um dopado com Ítrio ($\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$) e dois com dopagem de terra rara: Disprócio ($\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$) e Érbio ($\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$). Todos estes cristais apresentam absorção em $\sim 965 \text{ cm}^{-1}$ devida ao modo localizado do íon H^- , em simetria T_d , quando este substitui um íon F^- num vértice de cubo (Fig. II.2a, Cap. II) e, ademais, os cristais com Dy^{3+} e Er^{3+} apresentam linhas de absorção, dependentes do dopante terra rara presente, associadas ao íon H^- em simetria C_{4v} , isto é, em posição intersticial adjacente à impu-

reza trivalente (Fig. II.2b, Cap. II).

O Y^{3+} , embora não sendo uma terra rara, cria quando presente em cristais de CaF_2 , modos localizados semelhantes àqueles obtidos em cristais de CaF_2 contendo terras raras trivalentes. Por este motivo, e por possuírmos amostras contendo este material, o $CaF_2:Y^{3+}:H^-$ também foi objeto de nosso estudo.

Uma amostra de fluoreto de cálcio puro, hidrogenada juntamente com as demais amostras dopadas, foi estudada com a finalidade de compararmos os resultados obtidos para o modo localizado associado à posição de simetria T_d ocupada pelo íon H^- neste cristal, com aqueles obtidos para a mesma simetria, nos cristais dopados: $CaF_2:Er^{3+}:H^-$, $CaF_2:Dy^{3+}:H^-$ e $CaF_2:Y^{3+}:H^-$.

IV.2 - Montagem da experiência

A Fig. IV.1 mostra o arranjo experimental. O laser utilizado, descrito no Cap. II, foi operado com chaveamento Q e fornecia 360 pulsos por segundo com uma potência de pico de 100 W. Durante a experiência verificou-se a conveniência de reduzir a intensidade da radiação incidente na amostra. Para isso, usou-se periodicamente o feixe, reduzindo para 10 o número de pulsos que chegava por segundo à amostra. Além disso usamos atenuadores de parafina sempre que se fazia necessário variar a intensidade do feixe sobre a amostra. Para variar a temperatura das amostras entre $20^\circ K$ e $290^\circ K$, usou-se o controlador manual de temperatura do criostato, seu registro sendo feito com um milivoltímetro digital.

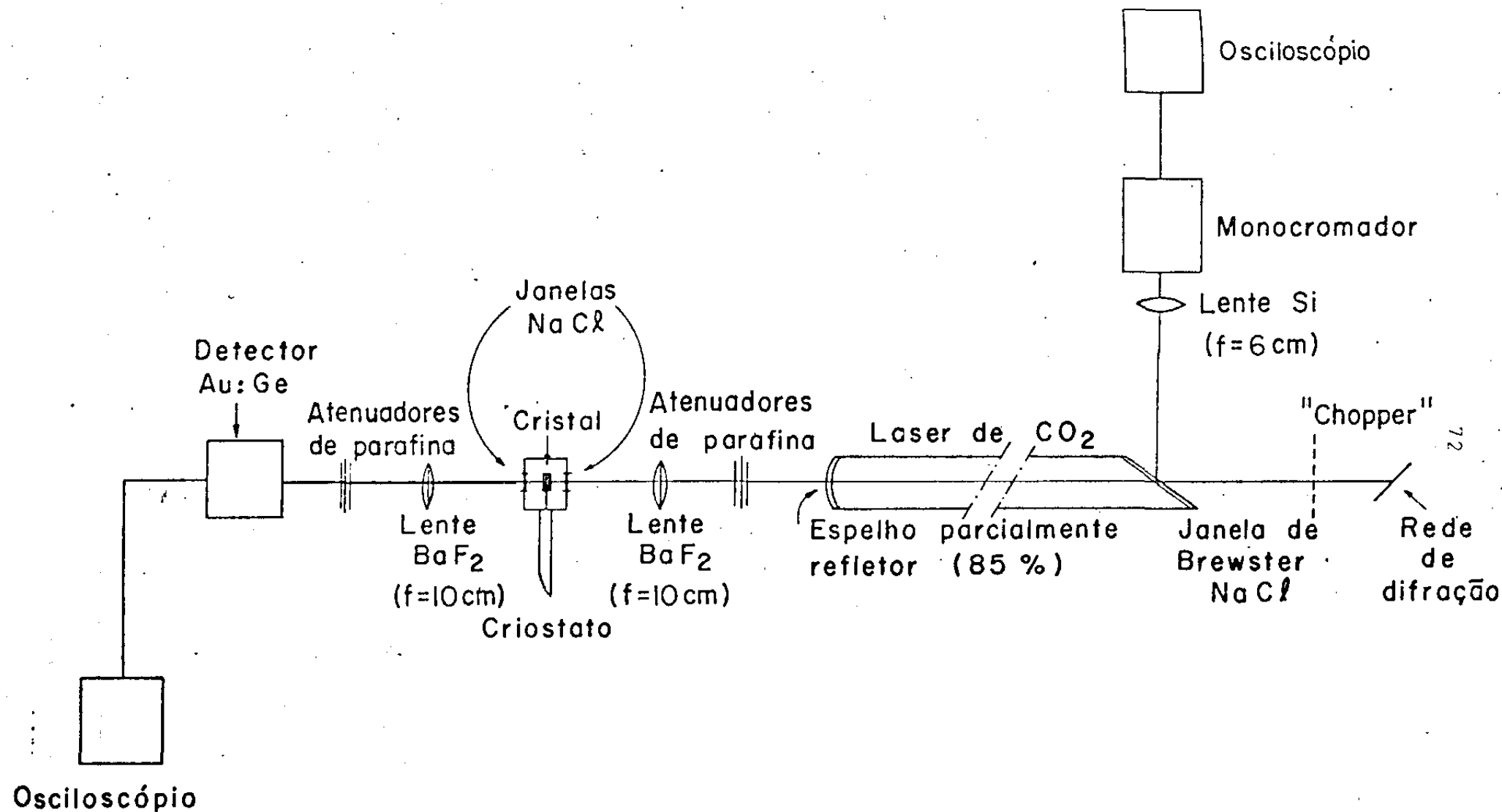


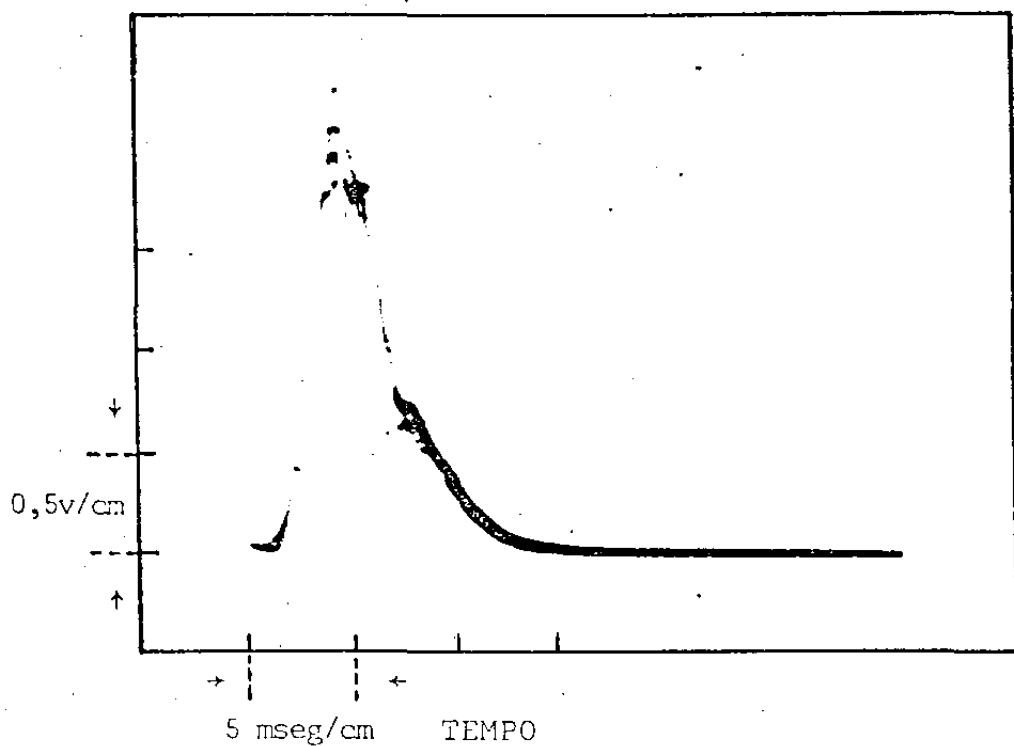
Fig. IV.1-Montagem da experiência.

O suporte para as amostras consistiu de uma plaqueta de cobre com três orifícios iguais. Um destes foi sempre mantido vazio e nos outros dois colocou-se, num a amostra de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ e no outro uma das amostras de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$. O suporte foi adaptado, com bom contato térmico, sobre a extremidade de um criostato (cryo-cooler) que, sendo móvel, permitiu que se expusesse seletivamente ao feixe do laser ora a amostra de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, ora a de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$, ora o orifício vazio. O feixe do laser foi focalizado, na amostra cristalina, utilizando-se uma lente de BaF_2 de 10cm de foco. Uma lente semelhante foi usada para coletar a radiação transmitida sobre um detector de Au:Ge que acoplado a um osciloscópio permitia a determinação de sua intensidade. Obtiveram-se assim as intensidades I_P , I_{TR} e I_L associadas ao feixe transmitido através das amostras de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ e do orifício vazio, respectivamente. Todas as amostras utilizadas tinham a mesma espessura de cerca de 0,5mm. As razões I_{TR}/I_L e I_P/I_L medem as respectivas transmissões.

Para a identificação da particular linha do laser utilizada nas medidas, um monocromador Bausch & Lomb fornecia os valores das frequências com uma precisão de $\pm 0,2\text{cm}^{-1}$ (Cap. III, seção III.1, parte C).

Como ilustração das medidas efetuadas, mostramos na Fig. IV.2 as intensidades do pulso do laser de CO_2 (quando sintonizado na frequência $R(4)=964,6\text{cm}^{-1}$, nas seguintes condições: (a) através do orifício vazio (I_L) e (b) através do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$ à temperatura de 80°K ($I_{\text{Er}^{3+}}$). A intensidade do pulso transmitido neste cristal decresce por um fator maior do que 30 em relação a sua intensidade ao passar pelo orifício vazio.

INTENSIDADE DO SINAL



INTENSIDADE DO SINAL

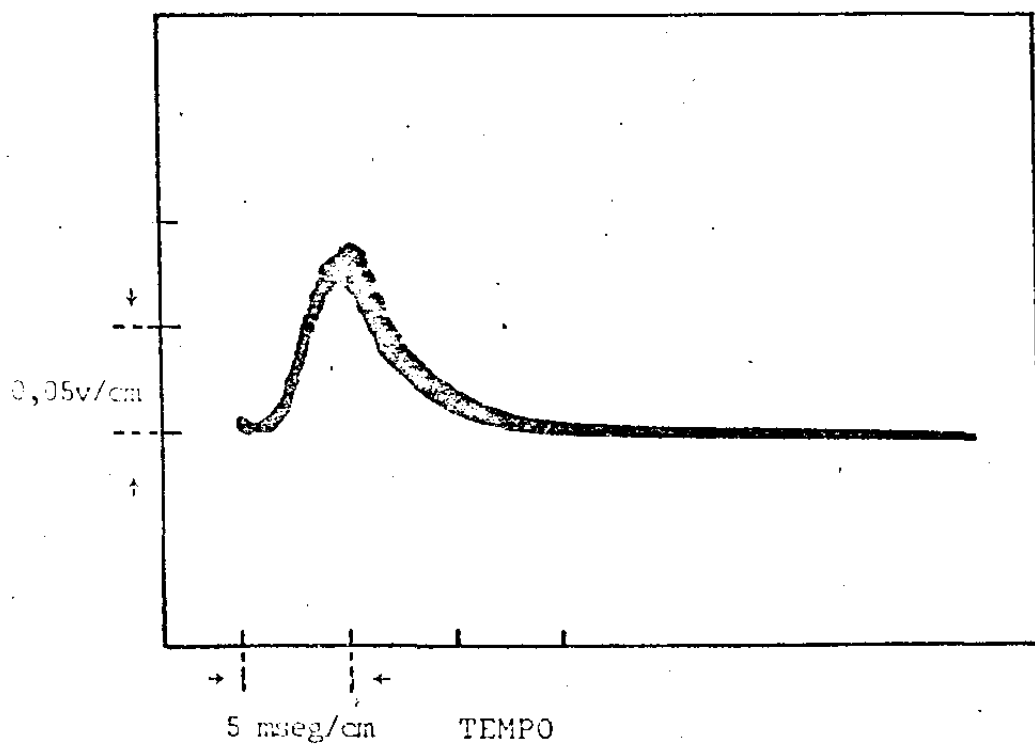


Fig.IV.2 - Absorção da linha $R(4)=964,6\text{cm}^{-1}$ à temperatura de $T=80^\circ\text{K}$.

a) Pulso do laser através do orifício vazio.

b) Pulso do laser através do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$.

IV.3 - Medidas de transmissão

Para cada uma das amostras cristalinas de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$ procedeu-se a uma investigação detalhada dos efeitos da variação

- a) da intensidade do feixe incidente
- b) da temperatura das amostras

sobre a transmissão em cada uma das frequências associadas aos *modos localizados* desses cristais, acessíveis com o laser disponível.

Preliminarmente procedeu-se a um levantamento do espectro de transmissão procurando-se obter, em particular, detalhes do perfil das várias linhas de absorção. Para isso mediu-se a transmissão $I_{\text{TR}}/I_{\text{L}}$ para cada linha do laser utilizado. Estes perfis ou curvas de transmissão ($I_{\text{TR}}/I_{\text{L}}$ versus frequência ν_{L} do laser) foram obtidos sob as mesmas condições experimentais, procurando-se assim evitar a superposição, nos efeitos de absorção, de quaisquer outros efeitos associáveis a variações de potência e temperatura, os quais, foram a seguir, estudados separadamente.

As frequências das linhas do laser estão situadas no intervalo de 921cm^{-1} a 1089cm^{-1} distribuídas em duas bandas centradas em $943,4\text{cm}^{-1}$ ($10,6\text{ }\mu\text{m}$) e $1041,7\text{cm}^{-1}$ ($9,6\text{ }\mu\text{m}$) conforme mostrado no Cap. III. Nos extremos dos ramos P e R de cada banda, as linhas decrescem bastante em intensidade. Há também, regiões intermediárias de frequências onde não há emissão pelo laser. Esses dois fatores, limitaram, naturalmente, a obtenção das curvas de transmissão naquelas regiões de frequência onde as linhas de emissão eram aproximadamente equipotentes. Por outro lado, a separação entre duas linhas consecutivas do laser de CO_2

é aproximadamente igual a $1,6 \text{ cm}^{-1}$ o que reduziu o número de pontos experimentais que se pôde obter. Cada ponto, não obstante, corresponde a uma frequência única, basicamente, uma vez que a largura típica de uma linha do laser de CO_2 é de 50MHZ ($1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

Operando no regime de chaveamento Q, tínhamos a nossa disposição potências relativamente elevadas (alguns kW) em cada linha do laser. Isto tornou possível o exame dos efeitos de saturação da absorção, nas regiões dos vários *modos localizados* em função da intensidade do laser, através do estudo da transmissão como função da potência incidente.

Por outro lado, como já dissemos, as bandas de emissão do laser de CO_2 não são efetivamente contínuas mas apresentam linhas espaçadas de cerca de $1,6 \text{ cm}^{-1}$ dentro de uma mesma banda e maiores entre bandas. Assim para estudar as características da absorção exatamente nos *modos localizados* que são linhas de largura bastante pequena, tornava-se necessário dispor de radiação com frequência coincidente com a dos picos destes *modos*. Face ao fato de que as linhas do laser só ocorrem em frequências bem determinadas a forma de contornar este problema foi a de fazer variar a frequência de pico dos *modos localizados* das amostras em estudo. Para isto apelamos para o fato de que as frequências destes *modos* dependem sensivelmente da temperatura da amostra. Assim, sintonizando o laser numa frequência o mais próximo possível do *modo localizado* em estudo fizemos variar a temperatura do cristal até obtermos, por deslocamento térmico, a coincidência entre as frequências do laser e do modo, estudando-se assim a absorção em ressonância em função da potência, a

uma temperatura fixa. Da mesma forma estudamos também, a uma potência fixa, o perfil de absorção do modo *localizado* fazendo com que, pela variação da temperatura, a frequência do modo variasse desde valores menores até valores maiores do que a frequência (fixada) da linha do laser.

Apresentamos a seguir os resultados experimentais obtidos para cada cristal. Sua análise será abordada no Cap. V.

A. Identificação de modos localizados nas amostras estudadas

Buscando efetuar um levantamento preliminar, submetemos as amostras à irradiação com o laser, variando a sua frequência desde a linha P(16) ($947,8 \text{ cm}^{-1}$) até a linha R(38) ($1098,8 \text{ cm}^{-1}$) e examinamos a absorção da radiação infravermelha pelos possíveis *modos localizados* presentes nas amostras. Considerando-se o caráter discreto do espectro de emissão do laser, antecipávamos que neste primeiro levantamento de dados não iríamos além da localização aproximada destes modos, o que seria constatável pela observação das variações na absorção, a qual deveria, obviamente, crescer à medida que a frequência do laser se aproximasse da frequência do modo e decrescer quando o ultrapassasse. Recordando que a frequência dos modos varia com a temperatura da amostra, realizamos este levantamento sob diferentes condições (fixadas), a saber 290°K , 77°K e 20°K , ou seja à temperatura ambiente, à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura que correspondia aproximadamente ao mínimo que efetivamente conseguíamos atingir com nosso cryo-cooler. Resultou, deste estudo, nos vários casos, que as amostras mantidas nestas temperaturas, a condi-

ção de melhor aproximação de uma absorção ressonante realizava-se à 77°K. As frequências assim determinadas estão dadas na Tabela IV.1.

A concentração molar de TR^{3+} ou Y^{3+} nas amostras utilizadas era de 0,5% para o Er^{3+} , 0,05% para o Dy^{3+} e 1% para o Y^{3+} .

Em nossas medidas, ficou bem caracterizada para todas as amostras, a ocupação pelo íon H^- , de uma posição substitucional de simetria T_d (H^- substituindo um F^-) num dos vértices da rede, distante do íon TR^{3+} . Como já mencionamos anteriormente, a criação deste modo localizado independe da compensação de carga do íon TR^{3+} . Ele aparece, também, em cristais puros de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ na frequência de $(965,1 \pm 0,3) \text{ cm}^{-1}$ segundo Elliott et.al.⁽³⁶⁾, à temperatura de 77°K. A esta mesma temperatura, nossas medidas indicam a presença de forte variação na absorção em torno de $\sim 963 \text{ cm}^{-1}$, para todas as amostras examinadas. Na verdade, o que tínhamos condição de afirmar nesta etapa preliminar de nossas investigações, era que dentre todas as linhas do laser de CO_2 disponíveis na região de interesse a linha R (2) ($963,3 \text{ cm}^{-1}$) apresentou a maior absorção, devendo portanto corresponder à linha cuja frequência mais se aproximava daquela do modo localizado de simetria T_d , nesta temperatura. De fato a absorção nas linhas adjacentes, isto é P (4) ($957,7 \text{ cm}^{-1}$) e R (4) ($964,6 \text{ cm}^{-1}$), mostrou-se, em geral, menos pronunciada que aquela na linha R (2). Como vemos, o fato do laser não fornecer um espectro contínuo de frequências não nos permitiu analisar de imediato, possíveis desvios na frequência deste modo, em função dos diferentes dopantes (Er^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+}) nas amostras.

Tabela IV.1 - Frequências da radiação incidente nas quais se observaram os maiores níveis de absorção nas várias amostras estudadas, mantidas à temperatura de 77°K (ver texto). Dá-se também, os valores correspondentes obtidos em outro trabalho e a simetria atribuída aos vários modos de absorção.

Amostra	Frequência (cm ⁻¹)		Simetria
	Este trabalho	Refs. (24,25) e (36)	
CaF ₂ :Er ³⁺ :H ⁻	1035,3	1035,8	C _{4v}
	não observada **	1085,6	C _{4v}
	1037,2	1037,0	C _{4v}
	1081,1	1081,1	C _{4v}
	963,3	-	T _d
CaF ₂ :Dy ³⁺ :H ⁻	1033,6	1032,4	C _{4v}
	não observada *	1102,4	C _{4v}
	963,3	-	T _d
CaF ₂ :Y ³⁺ :H ⁻	1027,6	1028,6	C _{4v}
	não observada ***	1074,3	C _{4v}
	963,3	-	T _d
CaF ₂ :H ⁻	963,3	965	T _d

Observações : 1) (*) Fora da faixa de frequências de laser.

(**) Não observada embora tivessemos potências adequadas.

2) $r_{Er^{3+}} < r_{Y^{3+}} < r_{Dy^{3+}}$ (raios iônicos das impurezas trivalentes).

As demais frequências de absorção mencionadas na Tabela IV.1, concordam bastante bem com aquelas anteriormente observadas, a baixas potências, no espectro infravermelho de cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$, obtido por Jones et. al. (24,25) utilizando um espectrometro Perkin Elmer, modelo 621. Seus resultados referem-se à amostras com dopagens de TR^{3+} com concentrações de 0,05% molar. Nesse trabalho eles observaram a existência, para cada um desses cristais, de um par de linhas cuja separação em frequência, entre picos, variava com o diferente dopante TR^{3+} , crescendo com o aumento de seu raio iônico conforme se pode verificar na Tabela acima referida.

A presença de três segundos harmônicos no espectro infravermelho destes cristais levou Jones et al. a atribuir a simetria C_{4v} para a posição ocupada pelo íon H^- responsável por estas linhas de absorção (Cap. II.2, b). Essa atribuição foi confirmada pelos espectros ESR (22,23,24) obtidos para alguns destes cristais. Observe-se em particular, que o Er^{3+} apresenta dois pares de linhas, diferindo nisto, dos demais. Segundo Jones et al. o par extra observado, no caso do Er^{3+} , talvez se deva a uma situação em que o íon H^- se encontre em uma posição levemente deslocada da simetria C_{4v} . Segundo Porto e Yariv (65), entretanto, este par extra pode originar-se de íons H^- ocupando posições de simetria C_{2v} .

Ainda de acordo com o trabalho de Jones et al., a absorção a baixas potências, nas linhas com frequências mais altas era em geral mais intensa que nas de frequências mais baixas, o que nossas medidas a altas potências não indicaram. De fato, foi-nos quase sempre mais fácil detectar, devido a sua maior intensidade, a linha que, em

cada par associado a um modo localizado, tinha a menor frequência. Uma situação semelhante à encontrada por Jones foi também observada por Newman (26) ao estudar modos localizados em cristais de $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}:\text{H}^-$, $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}:\text{H}^-$, muito embora nestes casos a diferença entre as intensidades fosse menos pronunciada. Por outro lado Jacobs et al. (27) estudando o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{H}^-$, encontraram a mesma intensidade nas duas frequências.

No caso particular do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ não nos foi possível observar a linha de absorção localizada por Jones et al. em 1102cm^{-1} uma vez que esta se situa fora da região de frequências acessíveis com nosso laser (a frequência mais alta de que dispúnhamos sendo $1088,8\text{cm}^{-1}$).

Em nosso trabalho, conseguimos efetivamente identificar quase todas as linhas de absorção associadas por Jones et al. aos modos localizados com simetria C_{4v} nos vários cristais estudados. Entretanto, a intensidade da absorção nas frequências disponíveis com nosso laser e que mais se aproximavam de uma condição de ressonância com aquelas de alguns dos modos em questão, apresentava-se relativamente fraca, de forma a não permitir a realização, em alguns casos, de estudos mais detalhados de seu comportamento. Constituiu exceção, neste particular, o caso do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ onde, com a linha de frequência $1033,6\text{cm}^{-1}$, obteve-se um nível de absorção, em geral, superior a 60%. Por este motivo, este foi o cristal mais extensamente estudado, em nosso trabalho, enquanto que em alguns casos, nos outros cristais, nosso estudo ficou severamente limitado pela fraca absorção observada.

No que se refere à absorção devida aos modos localizados com simetria T_d , esta foi sempre bastante intensa em todas as amostras.

tras, atingindo em alguns casos cerca de 95%.

Uma vez identificadas as linhas do nosso laser de CO_2 que mais se aproximavam de uma condição de ressonância com a frequência dos *modos localizados*, nas várias amostras, à 77°K, procedemos a uma série de investigações sobre o comportamento, sob várias condições, da absorção da radiação do laser pelas mesmas, muito embora ocasionalmente, estivessemos limitados pelas condições experimentais, como expusemos na parte introdutória da seção IV. acima.

Assim, estudamos o comportamento da transmissão em função da temperatura quando nossas amostras eram irradiadas com o laser de CO_2 sintonizado, em cada caso, na frequência adequada, de acordo com os dados da Tabela IV.1. As variações de temperatura das amostras foram efetuadas no intervalo de 20°K até a temperatura ambiente, permitindo-nos não apenas atingir uma efetiva condição de ressonância, como também obter um estudo detalhado da variação da frequência dos *modos localizados* com a temperatura, o qual se caracterizou, como veremos abaixo, por um decréscimo no valor da frequência do modo, com o aumento da temperatura. Estes resultados serão apresentados na seção B.

Uma vez conseguida uma condição de ressonância, estudamos os efeitos de absorção a partir da qual a transmissão em função da intensidade da linha fixada do laser, o que será assunto da seção C.

Cumpre-nos, finalmente, ressaltar que todo esforço foi desenvolvido no sentido de que o presente trabalho fosse o mais completo possível dentro da linha de investigação a que se propôs. Não obstante, os resultados relativos a alguns dos materiais estudados

foram muito mais afetados por nossas limitações experimentais do que outros, razão pela qual não puderam ser tão amplamente explorados como o foram aqueles apresentados a seguir.

B. Estudo da transmissão em função da temperatura do cristal, para uma frequência fixa do laser.

B.1 - Modos localizados com simetria C_{4v} .

A Fig. IV.3 apresenta os dados experimentais obtidos medindo-se a transmissão em função da temperatura para a amostra de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$, quando irradiada com as linhas P(30) e P(32) do laser de CO_2 . As curvas traçadas pelos vários pontos, nesta figura e nas subsequentes, correspondem a uma interpolação suave dos dados experimentais. Pode-se constatar que no caso da linha P(32) ($1035,3\text{cm}^{-1}$) há um mínimo na transmissão ($\sim 40\%$), quando a temperatura da amostra atinge $\sim 150^\circ\text{K}$, enquanto que para a linha P(30) ($1037,2\text{cm}^{-1}$) estes valores são de $\sim 45\%$ e $\sim 20^\circ\text{K}$ respectivamente.

É interessante notar que os resultados exibidos por estas duas curvas põe em evidência a efetividade de se buscar experimentalmente a sintonização entre a frequência (fixa) da radiação incidente e a frequência do modo localizado explorando a variação deste último com a temperatura. De fato, pode-se observar na figura, que aumentando-se a temperatura, gradualmente, a partir de 20°K atinge-se uma situação em que, a uma mesma temperatura ($\sim 50^\circ\text{K}$) o nível de absorção (transmissão) é o mesmo quer a radiação incidente seja a linha P(30) quer seja a linha P(32), o que fica representado no gráfico, pela intersecção das respecti-

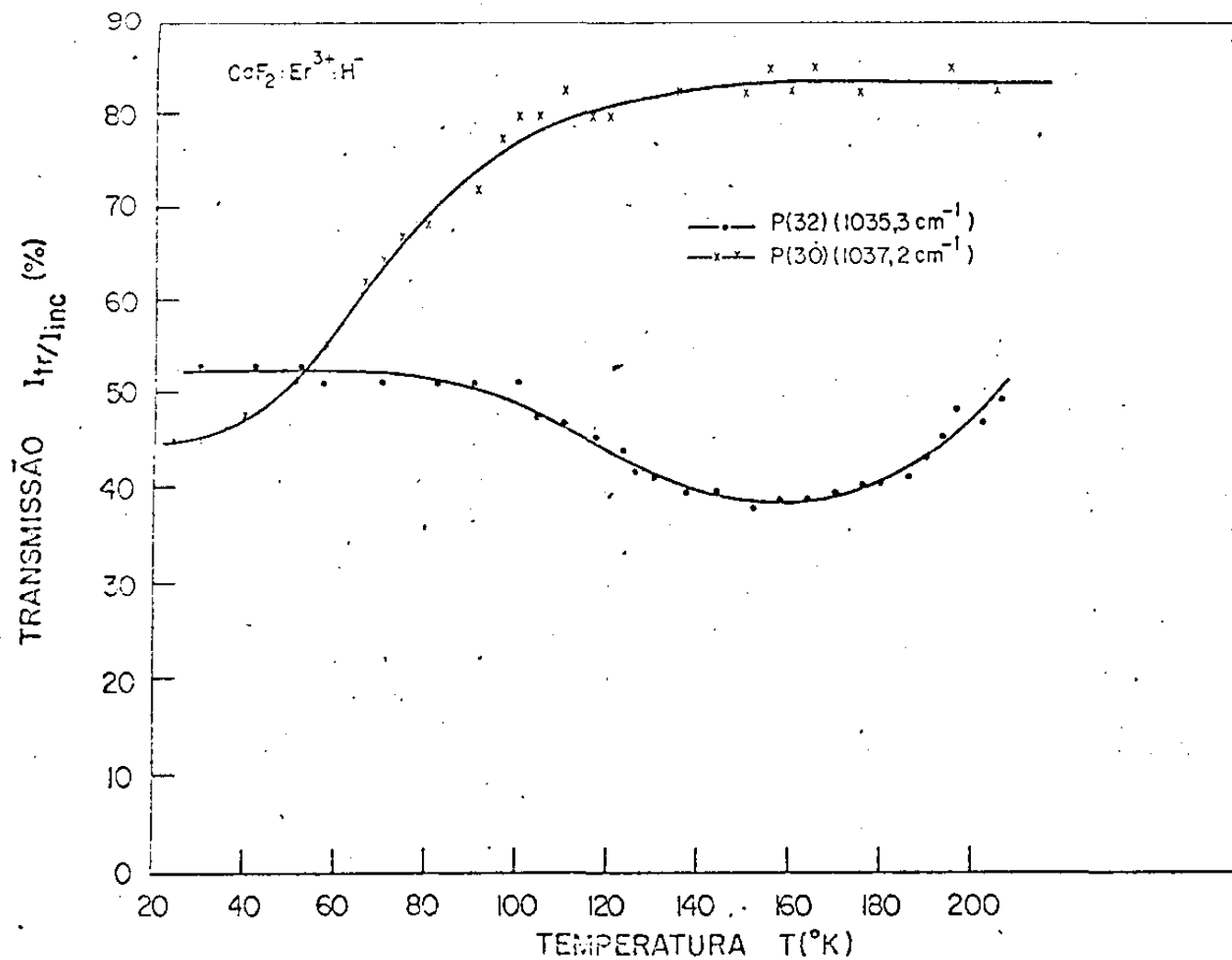
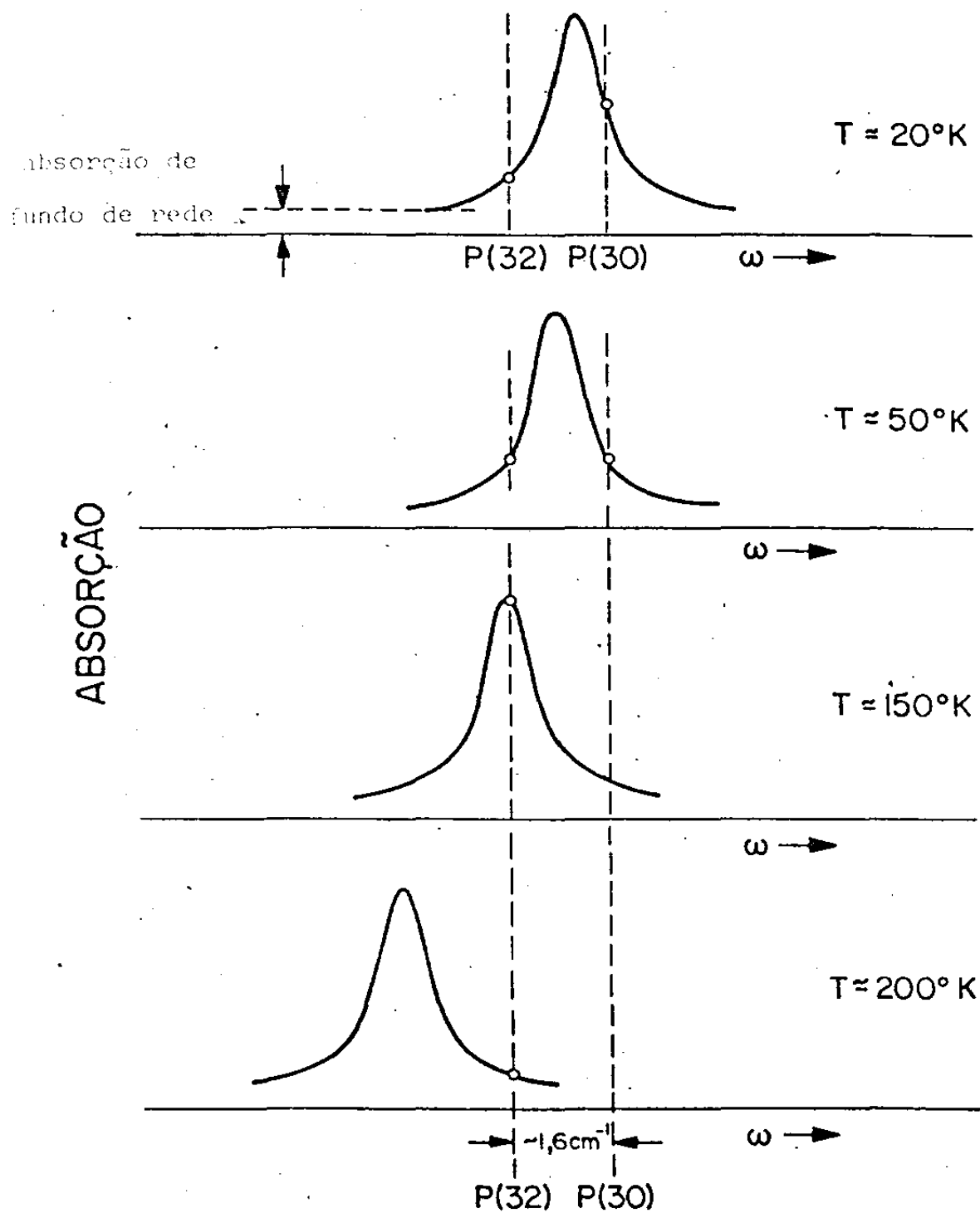


Fig. IV.3 - Transmissão versus temperatura da amostra de CaF₂:Er³⁺:H⁻. Irradiação:
 -x-x- linha P(30)(1037,2cm⁻¹); -.-.- linha P(32)(1035,3cm⁻¹).

das curvas de transmissão. Podemos entender este fato considerando o esquema abaixo:



Nele estamos representando a absorção por um modo localizado cuja frequência de pico situa-se entre aquelas das linhas P(30) e P(32) na faixa de temperaturas entre 20°K e 150°K, tornando-se ressonante com a P(32) nesta última temperatura. Além disso supõe-se que a largura de linha do modo é da ordem ou menor do que a separação entre as referidas linhas do laser e que a forma da linha é razoavelmente simétrica. Isto posto pode-se facilmente compreender que, para uma situação em que as linhas do laser estão, em relação à frequência de pico, como indicado no esquema, à medida que a temperatura aumente e, conseqüentemente, decresça a frequência de pico, a absorção (transmissão) na P(32), inicialmente ($T \sim 20^\circ\text{K}$) menor (maior) do que na P(30) torne-se igual ($T \sim 50^\circ\text{K}$) à desta e que a partir daí, a situação se inverta. Isto é o que se observa com os dados experimentais da Fig. IV.3. O mesmo esquema explica, claramente, a forma das curvas de transmissão apresentadas na figura, o mínimo na transmissão observado com a P(32) correspondendo a uma situação de ressonância.

O esquema acima desenvolvido pressupõe que apenas uma linha de absorção exista na faixa de frequências e temperaturas considerada (20°K à 200°K). Como foi possível através dele descrever corretamente os dados acreditamos que este seja o caso em questão, portanto. Assim sendo, a frequência de tal linha entre 1035,3 e 1037,2 cm^{-1} , deve situar-se na faixa entre 1035,3 e 1037,2 cm^{-1} . Uma tal linha foi, como já dissemos anteriormente, identificada por Jones et al. (24,25) com frequências de 1036,2 cm^{-1} à 20°K e 1035,8 cm^{-1} à 77°K (largura = 1,6 cm^{-1}) e que, segundo nossos dados, teria frequência de 1035,3 cm^{-1} à 150°K, em completa consistência com aquelas medidas. Esta linha forma com outra em 1085,6 cm^{-1} (77°K) um par dentre os dois que Jones

et al. identificaram no $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$. Não obstante, conforme ficou claro na análise acima, nossos dados são incompatíveis com a existência da componente em $1037,6\text{cm}^{-1}$ (20°K) daquele segundo par, que Jones em seu trabalho reputa de anômalo e o observa somente à temperaturas menores do que 77°K e, ainda assim, como um pequeno sinal. Nossos dados, como dissemos, não revelam sua presença na faixa de frequências investigada para onde teria que deslocar-se termicamente uma vez que o já referido trabalho atribui-lhe o valor de $1037,0\text{cm}^{-1}$ para sua frequência à 77°K . Quanto à outra linha do segundo par, com frequência em $1081,1\text{cm}^{-1}$ à 77°K , segundo Jones, a verificação da absorção da linha $\text{R}(24)(1081,1\text{cm}^{-1})$ do laser pelo modo em questão, foi igualmente tentada buscando-se uma sintonização ressonante, variando-se a temperatura da amostra desde 20°K até a temperatura ambiente. Notou-se entretanto que apesar da insinuação de um aumento de absorção para $T \sim 77^\circ\text{K}$, seu nível variou muito pouco no resto do intervalo de temperaturas. Fomos portanto levados a concluir que esta componente do modo em questão se existe é por alguma razão, particularmente insensível à temperatura da amostra, no que se refere à variação de sua frequência. Efetivamente estes resultados concordam bastante bem com outros obtidos anteriormente^(28,29), que revelaram um deslocamento térmico da frequência de pico deste modo, inferior a $0,1\text{cm}^{-1}$ para uma variação de 20°K à 77°K . Isto não elimina a possibilidade de que esta componente do par realmente também não exista, a absorção observada podendo ser atribuída à rede. Devido a este motivo e à já mencionada limitação da variação das frequências incidentes, nosso estudo deste modo resumiu-se àquilo que foi descrito acima.

A Fig. IV.4 apresenta os resultados de estudos semelhantes

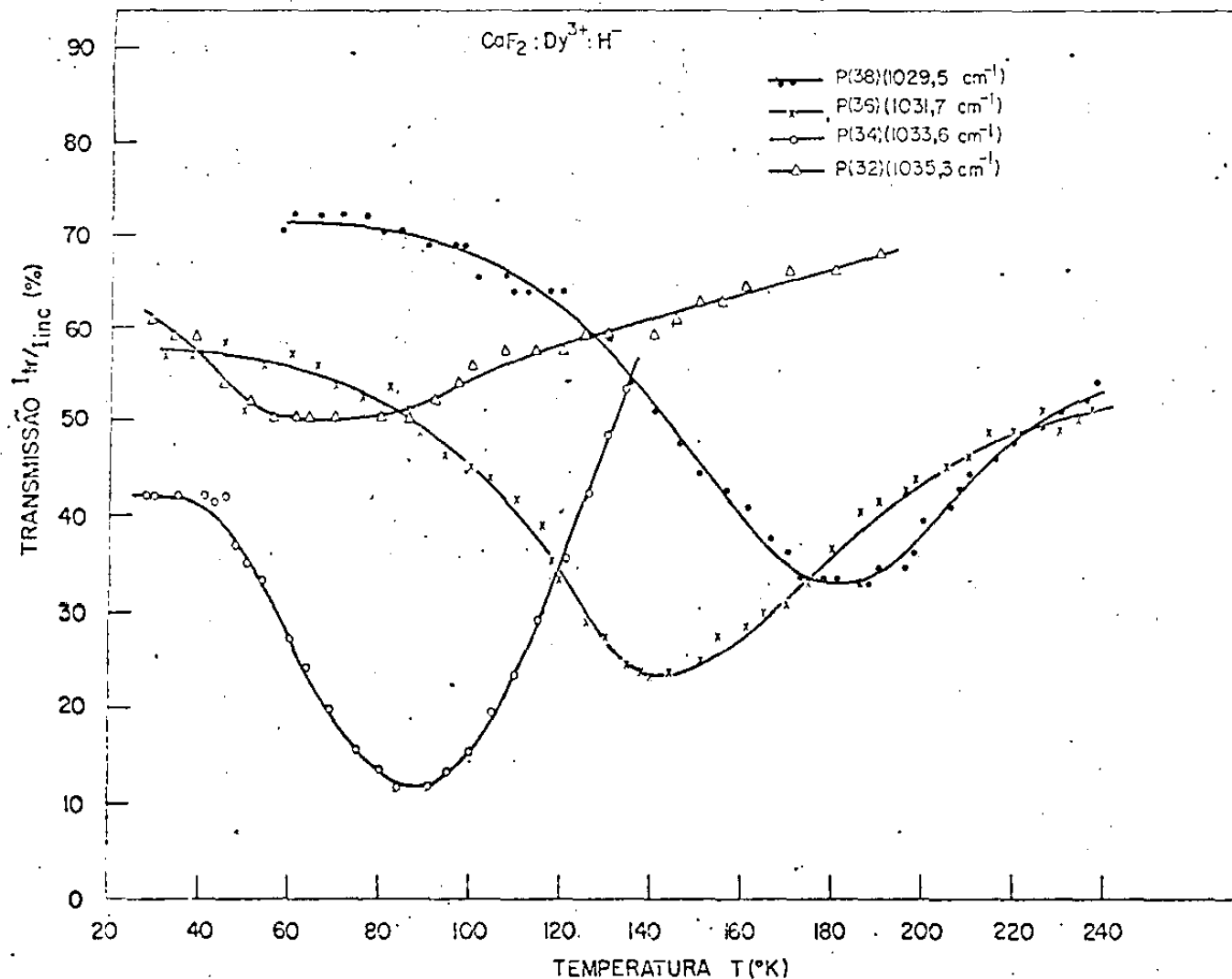


Fig.IV.4 - Transmissão versus temperatura da amostra de CaF₂:Dy³⁺:H⁻. Irradiação: -.-.- linha P(38)(1029,5 cm⁻¹); -x-x- linha P(36)(1031,6 cm⁻¹); -o-o- linha P(34)(1033,6 cm⁻¹); -Δ-Δ- linha P(32)(1035,3 cm⁻¹).

efetuados com a amostra de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$. Neste caso foi possível a realização de uma investigação bastante completa daquele seu modo localizado que, à temperatura de 77°K , apresentou-se, em nosso estudo preliminar com uma frequência em torno de $1033,6\text{cm}^{-1}$ (linha P(34) do laser). Isto se deveu por um lado, a manifesta dependência de sua frequência com a temperatura e de outro, à disponibilidade de uma série de linhas do laser [P(38), P(36), P(34) e P(32)] com boa intensidade na região de interesse, tendo sido mesmo necessária a utilização de atenuadores para manter as intensidades incidentes dentro de limites adequados e aproximadamente uniformes. Pode-se observar claramente na figura, que as condições de máxima absorção (ressonância) são conseguidas à medida que se aquece a amostra desde 20°K às temperaturas de 65°K , 90°K , 140°K e 185°K , quando o cristal é irradiado, respectivamente, com as linhas P(32) ($1035,3\text{cm}^{-1}$), P(34) ($1033,6\text{cm}^{-1}$), P(36) ($1031,7\text{cm}^{-1}$) e P(38) ($1029,5\text{cm}^{-1}$). Note-se também o nível excepcionalmente alto, em comparação com os demais casos, da absorção da linha P(34), à temperatura de 90°K , que atinge cerca de 90%.

No caso do cristal de $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$ constatamos para a linha com frequência em torno de $1027,6\text{cm}^{-1}$, à 77°K (correspondente à componente de mais baixa frequência do par identificado com a vibração do modo localizado com simetria C_{4v}) um comportamento análogo àquele observado no caso de $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$ para a linha de frequência em $1081,1\text{cm}^{-1}$. De fato, nossas medidas feitas com a amostra irradiada com a linha P(40), embora permitindo que se identificasse a presença do modo, evidenciaram um deslocamento muito pequeno de sua frequência com a variação da temperatura da amostra, confirmando resultados anteriores^(24,25) que registraram um deslocamento de apenas 0,3

cm^{-1} no intervalo de 20°K à 77°K .

B.2 - Modos localizados com simetria T_d

As Figs. IV.5 e IV.6 apresentam, conjuntamente, os resultados experimentais do estudo da transmissão, em função da temperatura, da linha R(2) ($963,3\text{cm}^{-1}$) do laser, para as várias amostras examinadas, uma vez que todas apresentam um modo localizado com simetria T_d e frequência em torno da desta linha, à 77°K . As figuras diferem apenas na forma de apresentação dos dados que, em uma delas são exibidos em escala logarítmica. Isto permite que se determine com boa precisão a temperatura na qual cada amostra tem a frequência este modo em ressonância (ou quase) com a linha em questão. A linha adjacente a esta, de frequência mais baixa, é a P(2) ($959,4\text{cm}^{-1}$) que, no entanto, dada sua baixa potência, não pôde ser utilizada. Para a linha adjacente R(4) ($964,6\text{cm}^{-1}$) e a seguinte R(6) ($966,3\text{cm}^{-1}$) com frequências superiores à da linha R(2), as curvas de transmissão versus a temperatura estão apresentadas nas Figs. IV.7 à IV.10. Novamente, os dados são apresentados, sucessivamente, com a transmissão representada em escala linear e logarítmica.

Examinando-se os dados apresentados nestas figuras observamos que o comportamento deste modo, nas várias amostras, revela as seguintes características:

- 1) sua frequência atinge ressonância com a linha R(2) ($963,3\text{cm}^{-1}$), de forma bastante evidente no caso das amostras dopadas com TR^{3+} , a saber, à temperatura de 70°K para o $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e 80°K para o caso do $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$. No caso do $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$ e do cristal sim -

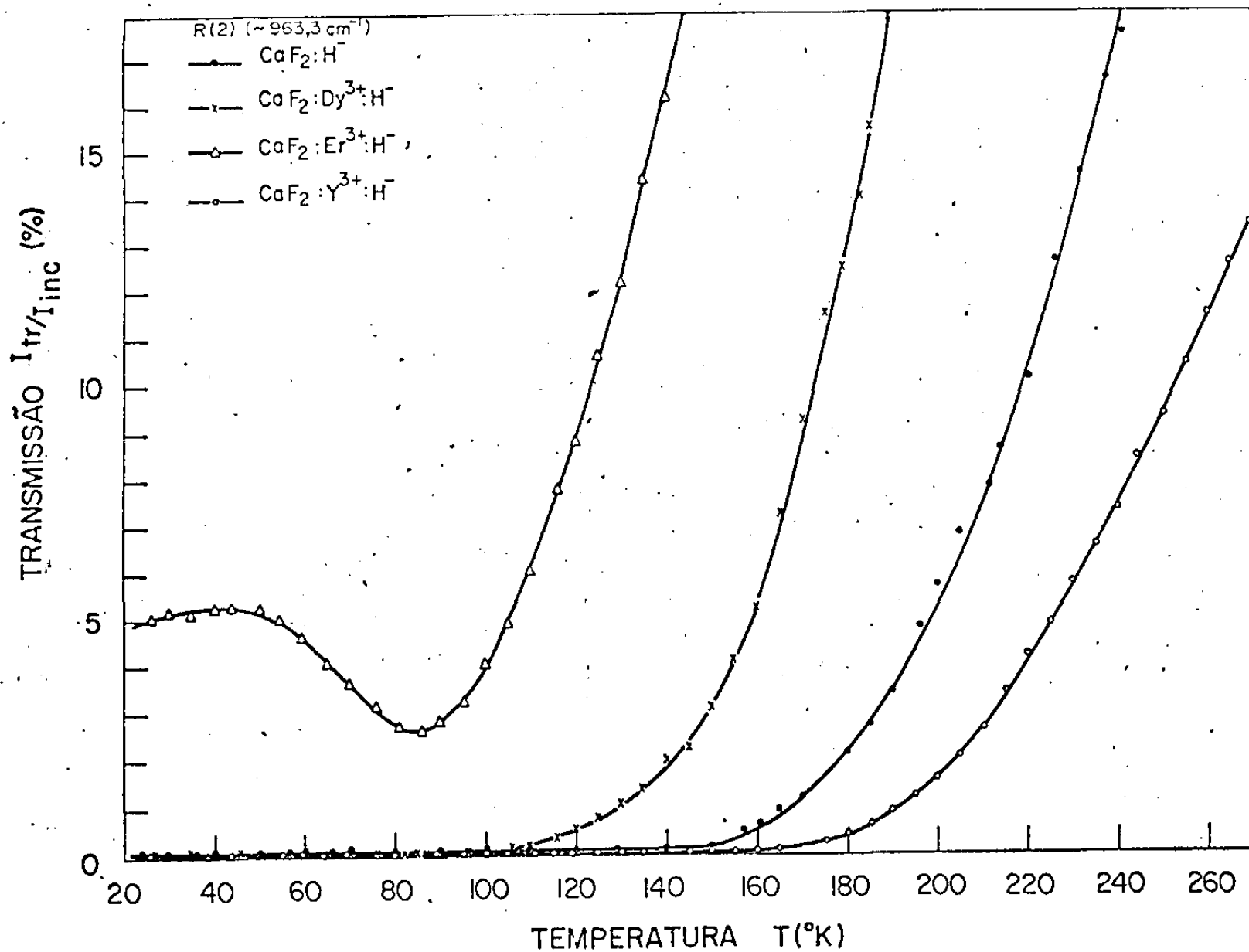


Fig. IV.5 - Transmissão versus temperatura da amostra. Irradiação: linha $R(2)$ ($963,3 \text{ cm}^{-1}$).
 Amostras: -.-.- $\text{CaF}_2:\text{H}^-$; -x-x- $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$; -Δ-Δ- $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$; -o-o- $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$.

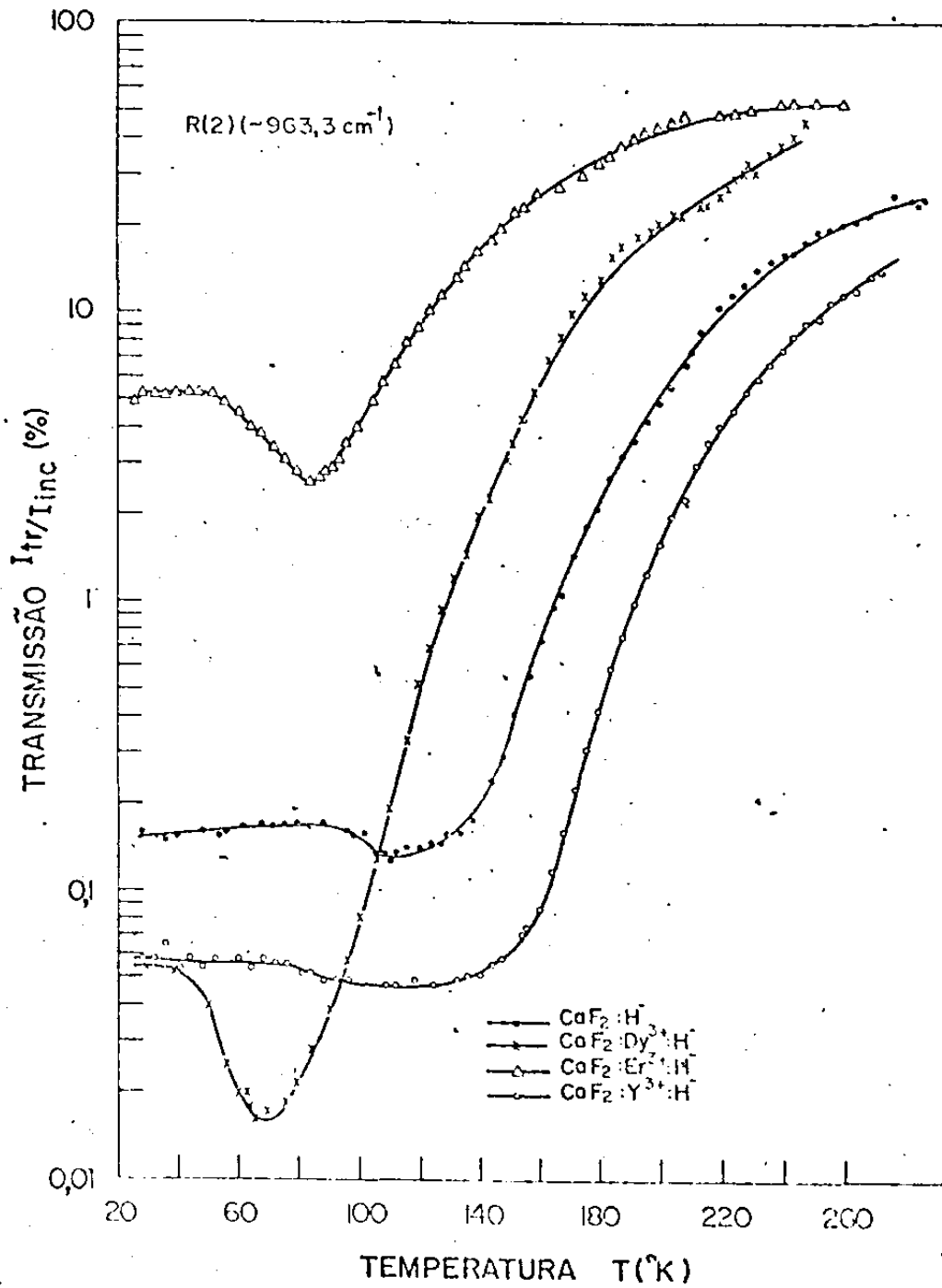


Fig. IV.6 - Transmissão versus temperatura da amostra (escala logarítmica na transmissão). Irradiação: linha $R(2)(963,3 \text{ cm}^{-1})$. Amostras: --- $\text{CaF}_2:\text{H}^-$; -x-x- $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$; -o-o- $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$; -Δ-Δ- $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$.

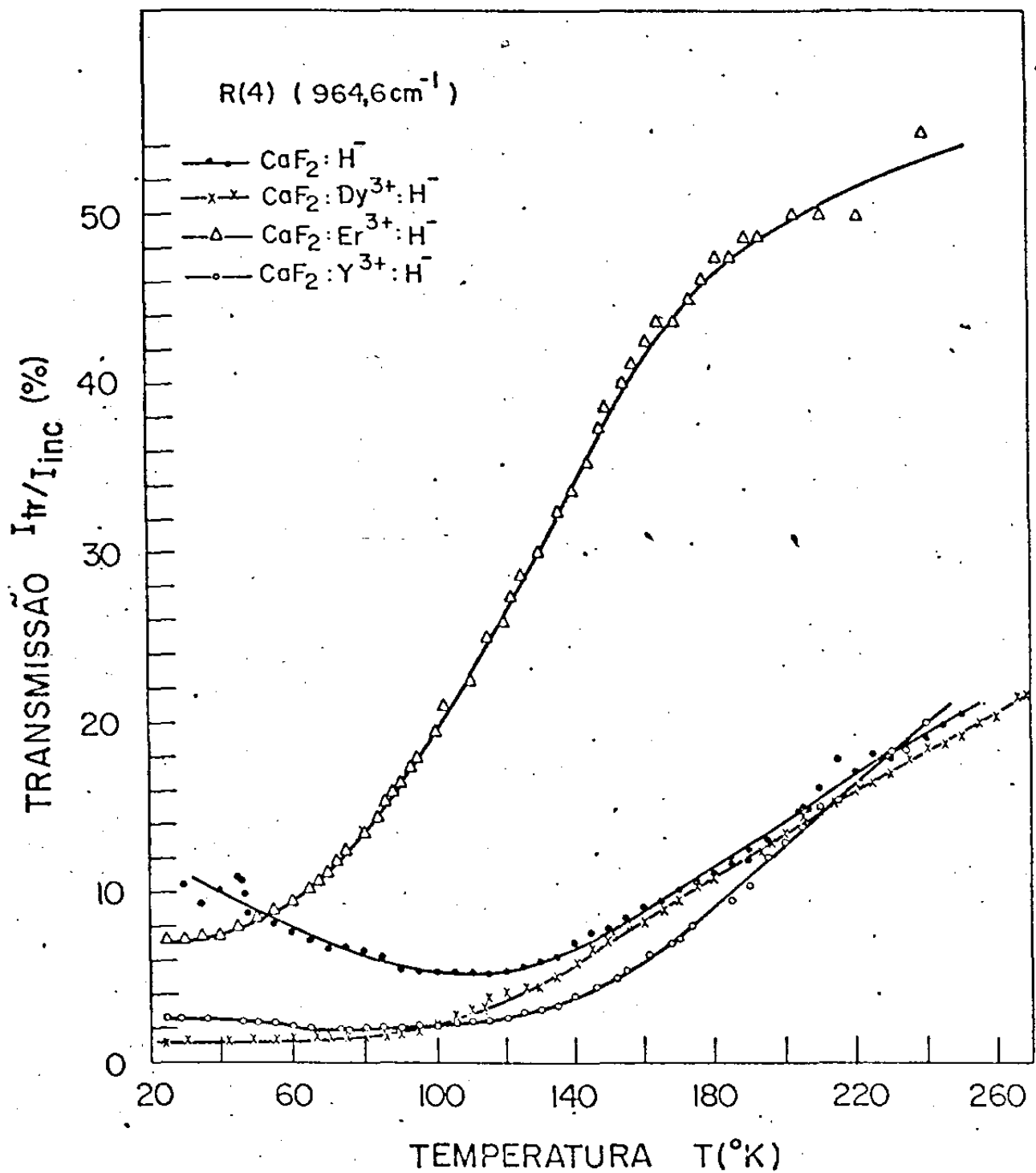


Fig.IV.7 - Transmissão versus temperatura da amostra. Irradiação: linha R(4)($964,6\text{ cm}^{-1}$). Amostras: -.-.- $CaF_2:H^-$; -x-x- $CaF_2:Dy^{3+}:H^-$; -Δ-Δ- $CaF_2:Er^{3+}:H^-$; -o-o- $CaF_2:Y^{3+}:H^-$.

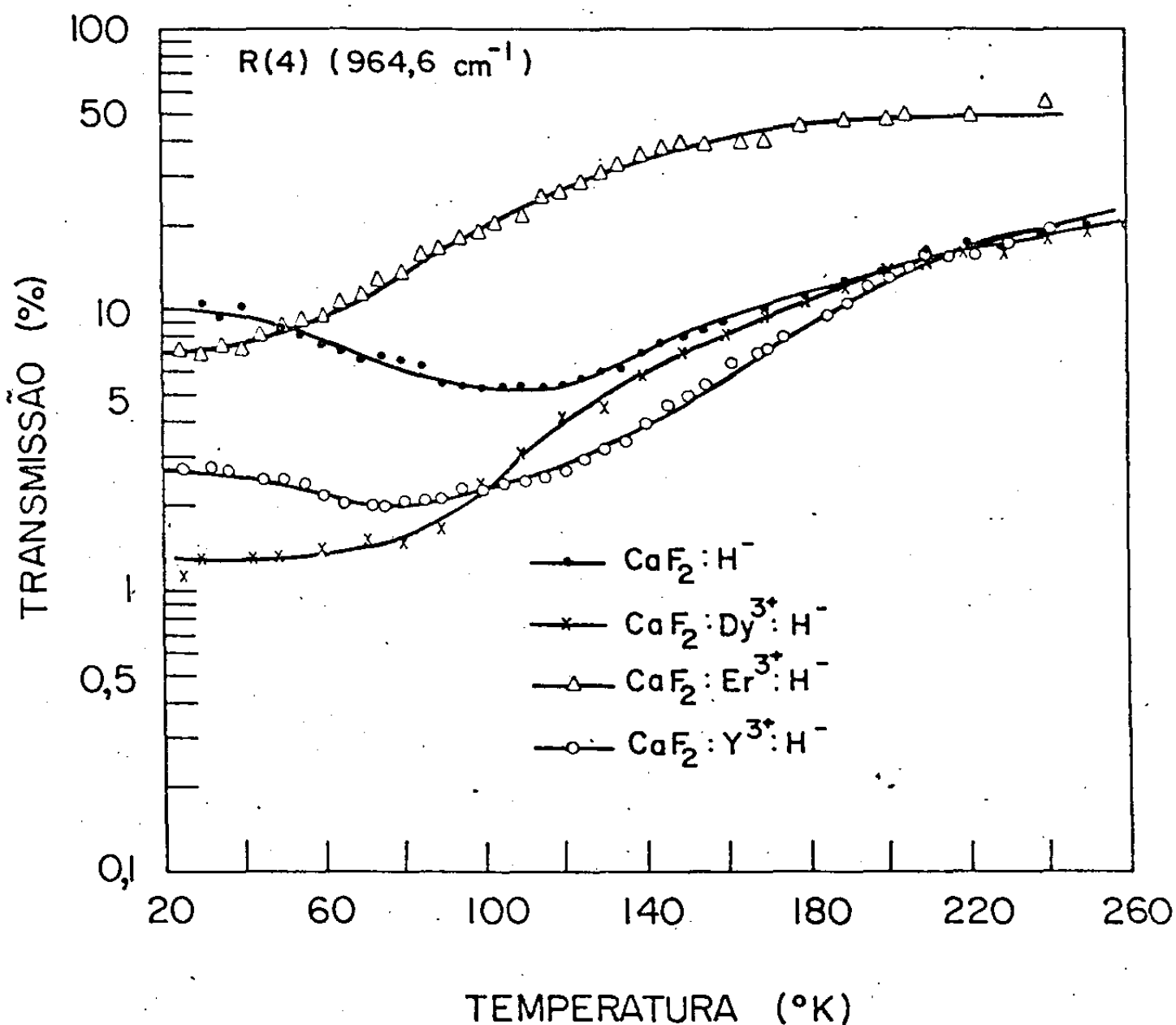


Fig. IV.8 - Transmissão versus temperatura da amostra (escala logarítmica na transmissão). Irradiação: linha R(4) (964,6 cm⁻¹). Amostras: -.-.- CaF₂:H⁻; -x-x- CaF₂:Dy³⁺:H⁻; -Δ-Δ- CaF₂:Er³⁺:H⁻; -o-o- CaF₂:Y³⁺:H⁻.

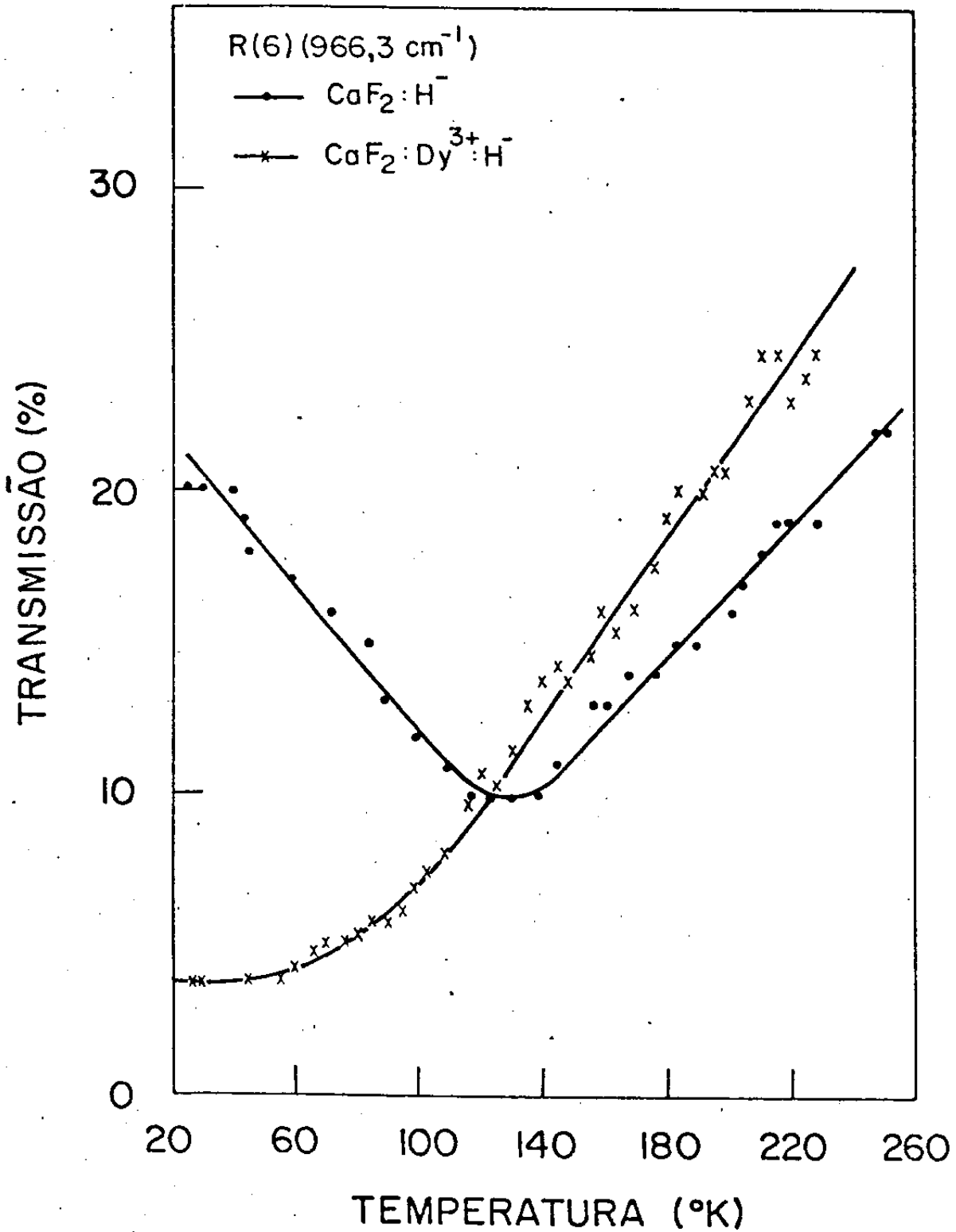


Fig. IV.9 - Transmissão versus temperatura da amostra. Irradiação: linha R(6) ($966,3\text{cm}^{-1}$). Amostras: -.-.- $\text{CaF}_2:\text{H}^-$; -x-x- $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$.

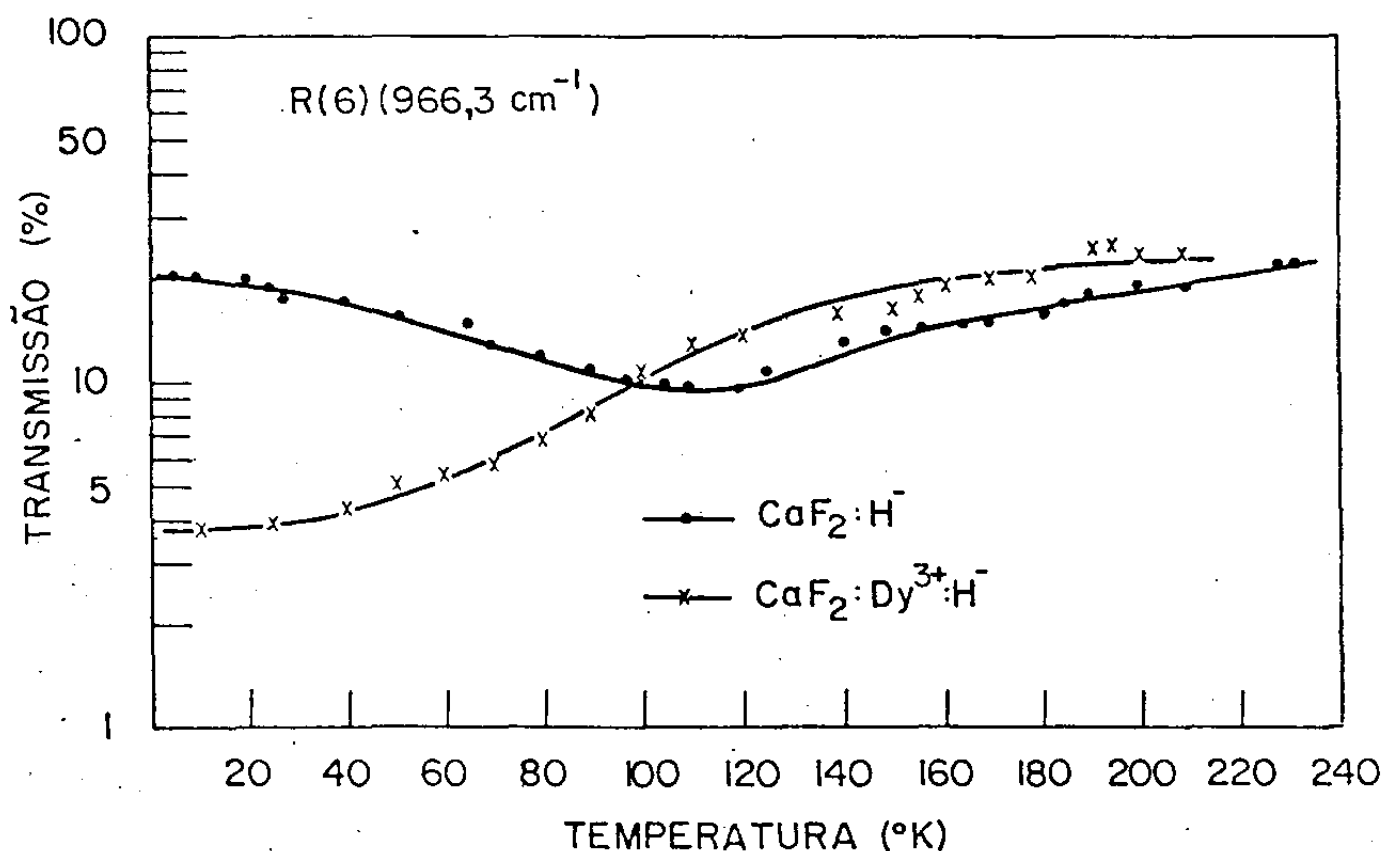


Fig. IV.10 - Transmissão versus temperatura da amostra (escala logarítmica na transmissão). Irradiação: linha $\text{R}(6) (966,3 \text{ cm}^{-1})$. Amostras: -.-.- $\text{CaF}_2:\text{H}^-$; -x-x- $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$.

plesmente hidrogenado $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, não há evidência conclusiva de ressonância para variações de temperatura entre 20°K e 290°K . Nota-se apenas um aumento na transmissão a partir de $T \sim 120^\circ\text{K}$.

2) no caso das TR^{3+} as formas das curvas na absorção da R(2) indicam forte dependência da frequência com a temperatura em todo o intervalo 20°K a 290°K . A comparação dos dados obtidos com a R(2) com aqueles obtidos com a R(4) e a R(6) indicam que neste caso a frequência desloca-se para valores menores quando a temperatura cresce.

3) no caso do Y^{3+} e da amostra apenas hidrogenada a forma das curvas na absorção da R(2) mostra que no intervalo de 20°K a 110°K é mínima a variação da frequência com a temperatura mas que este comportamento muda, a partir daí. Neste particular nossos resultados estão uma vez mais de acordo com os das referências (24, 25 e 36). No entanto o sentido da variação da frequência com a temperatura que para estes autores ⁽³⁶⁾, no caso do $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, é negativo, isto é a frequência diminui com o aumento da temperatura parece opor-se ao que nossos resultados indicam. Este fato será abordado no Capítulo V.

4) a comparação dos níveis de absorção (transmissão) da linha R(2) nas amostras de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$, com concentração molar nominal de TR^{3+} igual a 0,05% e 0,5% respectivamente, mostra um nível muito maior de supressão de íons H^- em simetria T_d no caso do Er^{3+} do que no caso do Dy^{3+} .

C. Estudo da transmissão em função da intensidade para uma frequência fixa do laser.

O estudo da variação da transmissão com a intensidade do laser, foi feito para o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ nas temperaturas de 20°K , 77°K e 90°K , irradiando-o com feixe de frequência $1033,6\text{ cm}^{-1}$ (linha P(34) do laser) que, como vimos anteriormente, é a frequência de ressonância do modo localizado com simetria C_{4v} , na temperatura de 90°K . O mesmo estudo foi feito usando-se as linhas P(38), P(36), e P(32), cujas frequências situam-se no entorno daquela. Para possibilitar uma comparação dos resultados assim obtidos com aqueles associados à absorção pela rede do cristal puro ($\text{CaF}_2:\text{H}^-$), nas mesmas frequências de irradiação, estudamos simultaneamente, este cristal sob as mesmas condições experimentais, alternando-se a cada passo a amostra que se submetia à irradiação com o laser. Note-se que é ainda a linha P(34) a mais ressonante com o modo localizado nas temperaturas de 20°K e 77°K sendo de 65% e 70% respectivamente sua absorção máxima nessas temperaturas. À 90°K a absorção é de 90%.

Os resultados deste estudo estão apresentados nas Figs. IV.11 e IV.12, para o caso em que as amostras foram mantidas à 77°K e à 90°K respectivamente. Observa-se uma transmissão de cerca de 95% para o cristal de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ naquelas linhas do laser, como era de se esperar, uma vez que este cristal não apresenta modos localizados com frequências nessa faixa. Efeitos não lineares na absorção, a baixas e altas intensidades fo

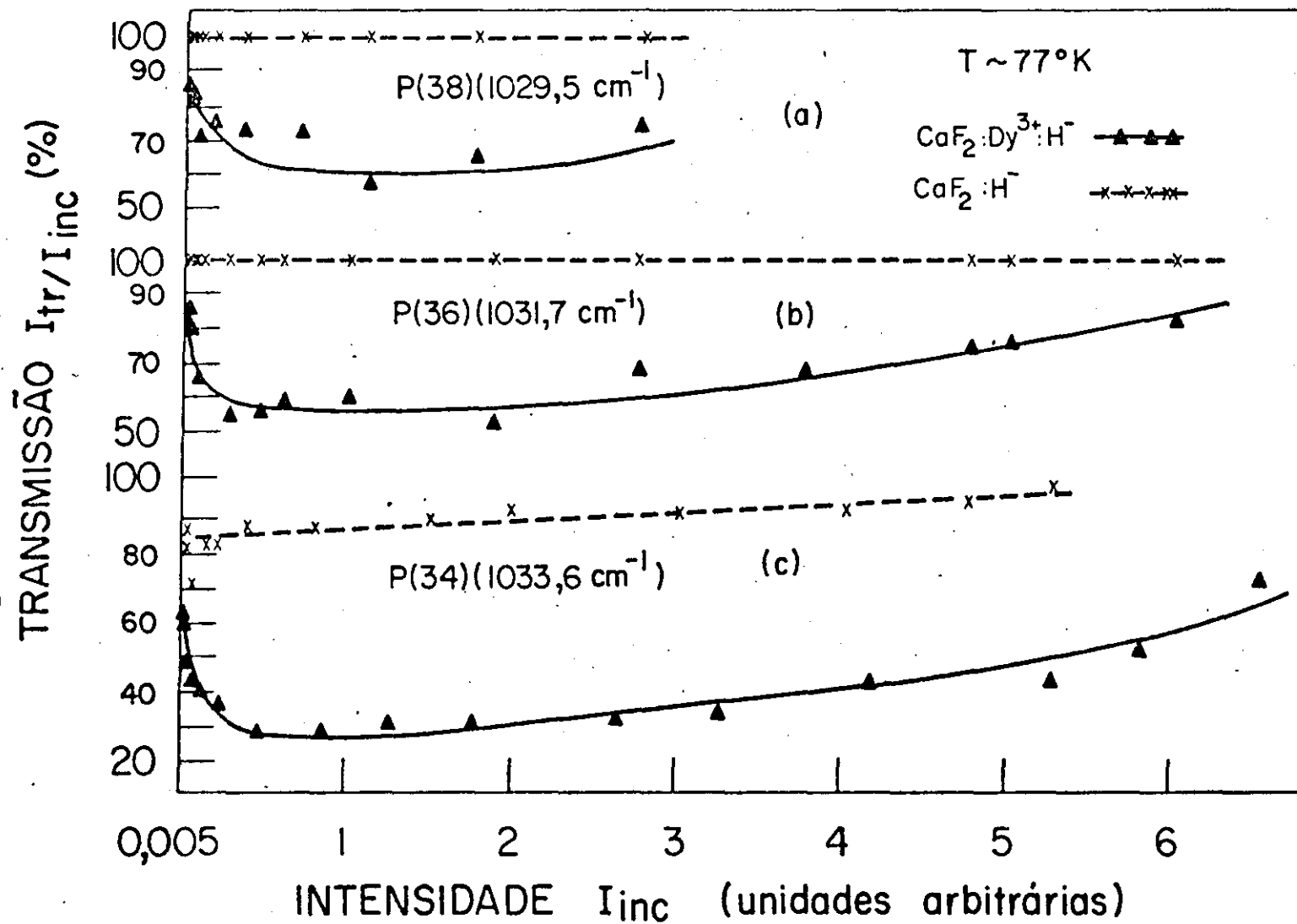


Fig.IV.11 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação: linhas (a) P(38) ($1029,5 \text{ cm}^{-1}$); (b) P(36) ($1031,7 \text{ cm}^{-1}$); (c) P(34) ($1033,6 \text{ cm}^{-1}$). Amostras: $\Delta-\Delta-$ $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$; $-x-x-$ $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, à temperatura $T = 77^\circ K$.

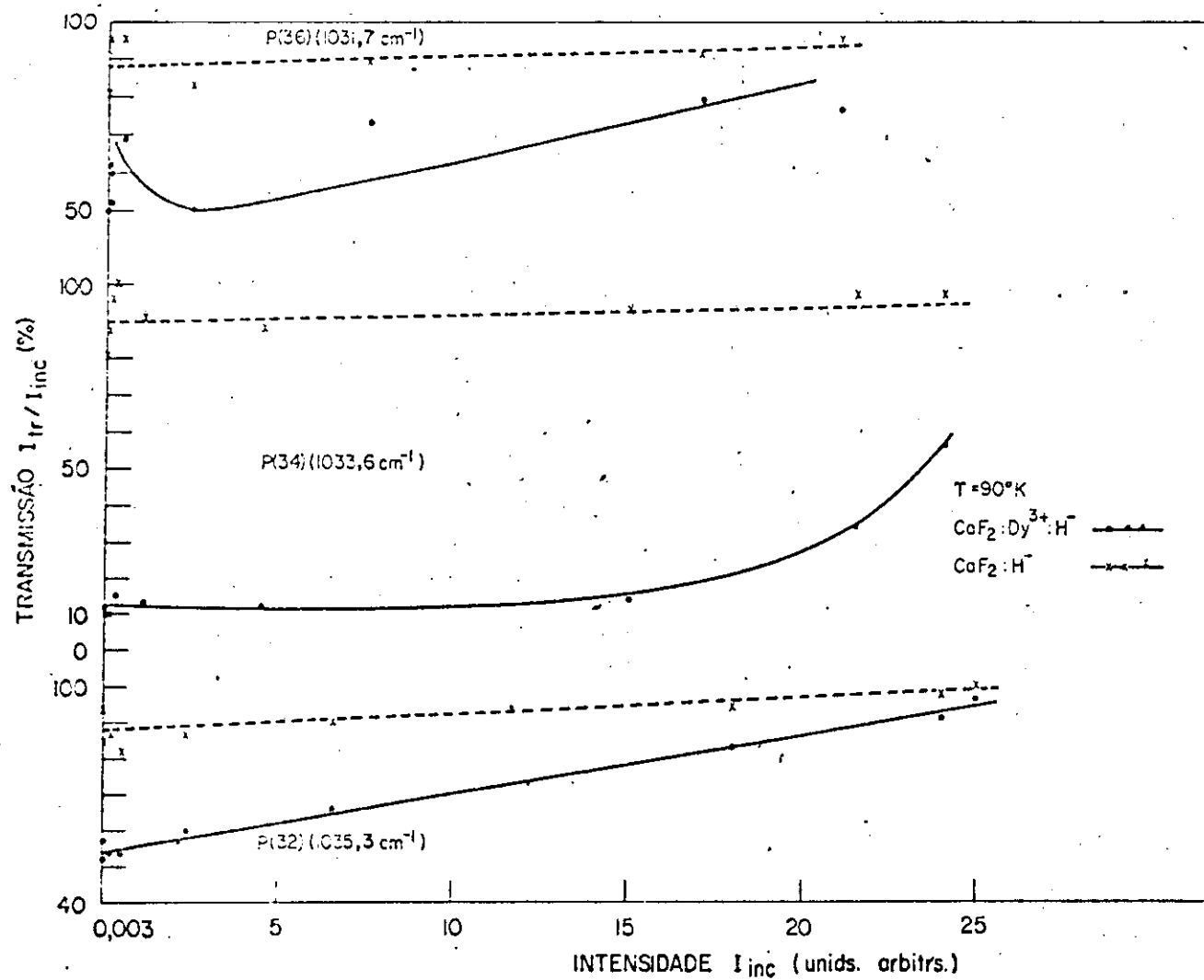


Fig. IV.12 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação: linhas (a) $P(36)(1031,7\text{cm}^{-1})$; (b) $P(34)(1033,6\text{cm}^{-1})$; (c) $P(32)(1035,3\text{cm}^{-1})$. Amostras: --- $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$; -x-x- $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, à temperatura $T = 90^\circ\text{K}$.

ram também observados, o que será assunto de discussão no Cap. V.

Na Fig. IV.13 estão ilustradas medidas típicas da absorção da linha P(34) pelas amostras em questão, mantidas à 77°K. Estão apresentados nessa figura pulsos do laser (monitoração da intensidade do feixe) transmitidos pelas amostras e também passando pelo orifício vazio do suporte das mesmas, para valores muito baixos de intensidade incidente (17 lâminas de atenuadores interpostas no feixe de entrada). Nota-se de maneira muito clara que o feixe, nessas condições, sofre praticamente atenuação nula, o que é um fato notável se levarmos em conta que no caso do $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ a linha P(34) tem, à 77°K frequência bem próxima da frequência de ressonância à esta temperatura.

Procurando determinar se o mesmo tipo de comportamento se apresentava nas curvas de transmissão versus intensidade, para o modo localizado de simetria T_d , efetuamos medidas, à 20°K, da transmissão da linha R(4) ($964,6 \text{ cm}^{-1}$) do laser, nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{H}^-$. A Fig. IV.14 mostra os resultados obtidos donde se vê que a transmissão é linear, sendo mais pronunciada no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$.

Para completar o quadro de medidas feitas com as amostras de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ a Fig. IV.15 apresenta a curva de transmissão em função da frequência do laser, para o modo localizado de simetria C_{4v} neste cristal, nas temperaturas de 20°K, 80°K e 150°K. Pode-se facilmente observar nestes resultados não apenas o alargamento da linha de absorção, mas também o já mencionado

INTENSIDADE DO SINAL

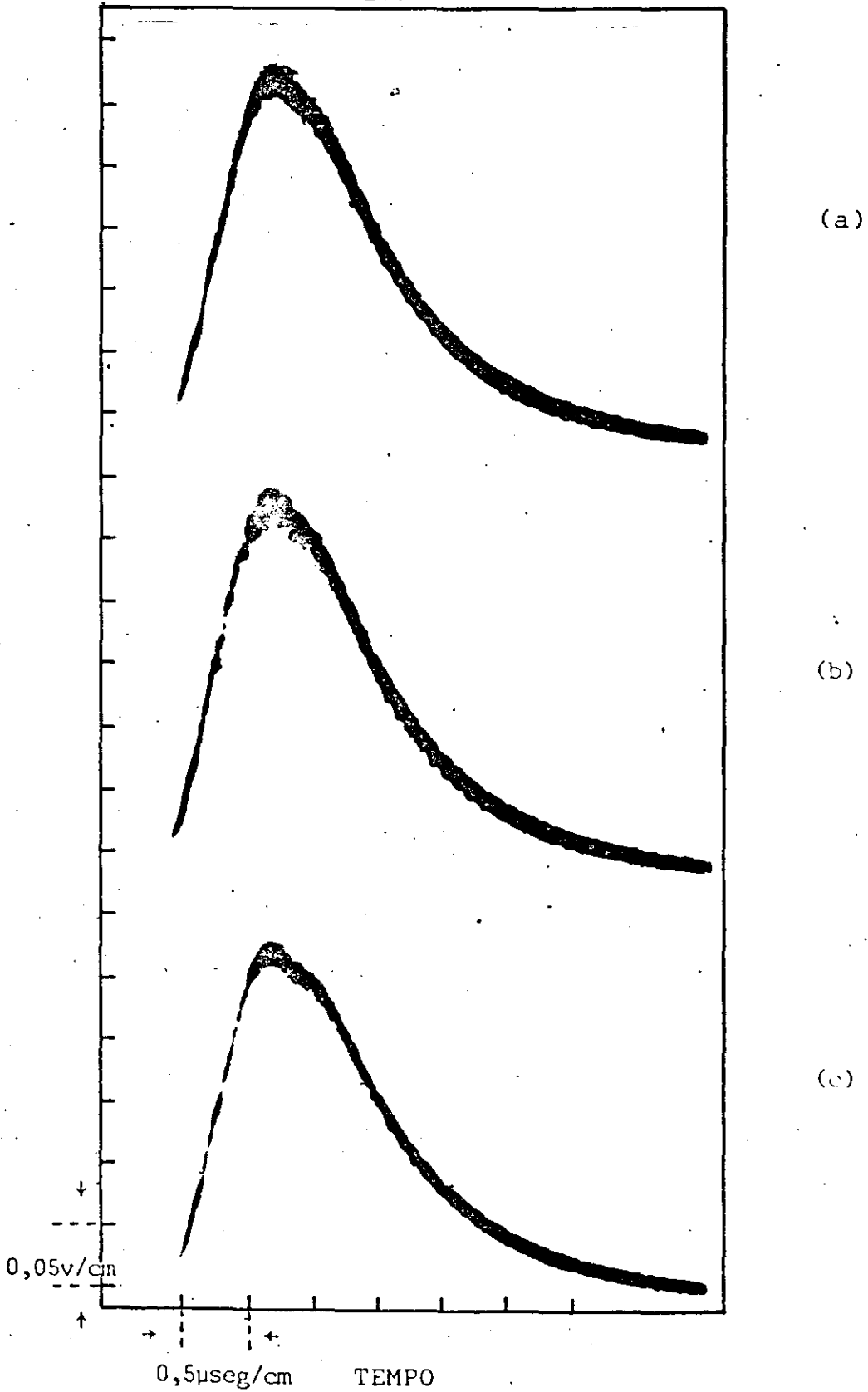


Fig.IV.13 - Medidas de intensidade do pulso do laser (quando sintonizado na linha P(34)(1033,6cm⁻¹) com 17 atenuadores : a) através do orifício vazio; b) através da amostra de CaF₂:Dy³⁺:H⁻ e c) através da amostra de CaF₂:H⁻ à temperatura T=80°K.

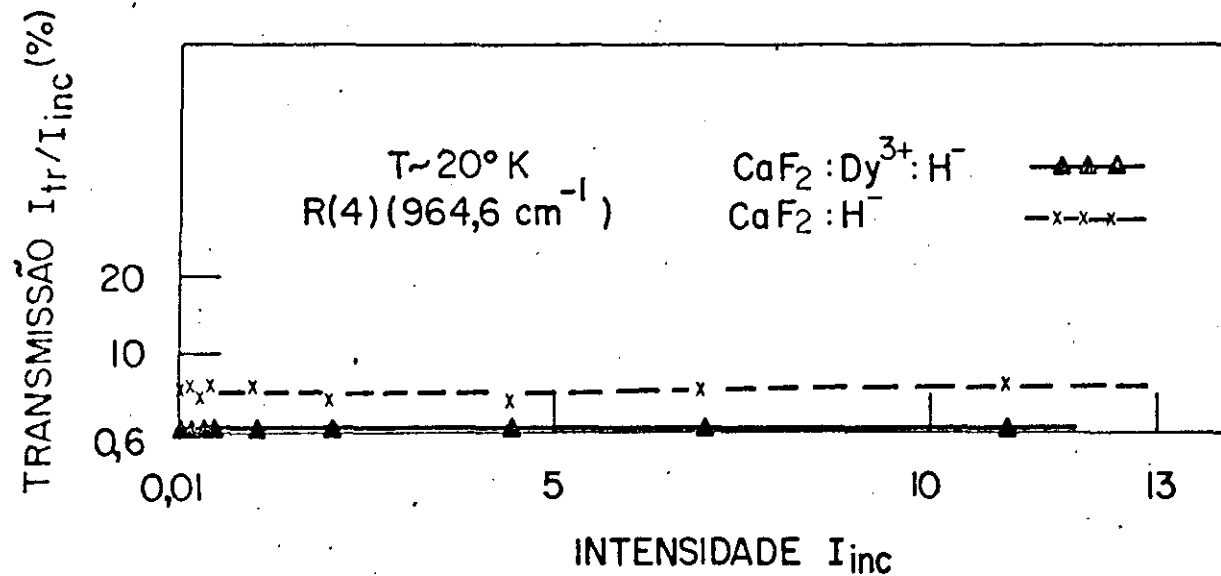


Fig. IV.14 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação: linha R(4) (964,6 cm⁻¹).

Amostras: $\text{---}\blacktriangle\text{---}\blacktriangle\text{---}\blacktriangle\text{---}$ $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$; $\text{---}\text{x---}\text{x---}\text{x---}$ $\text{CaF}_2:\text{H}^-$.

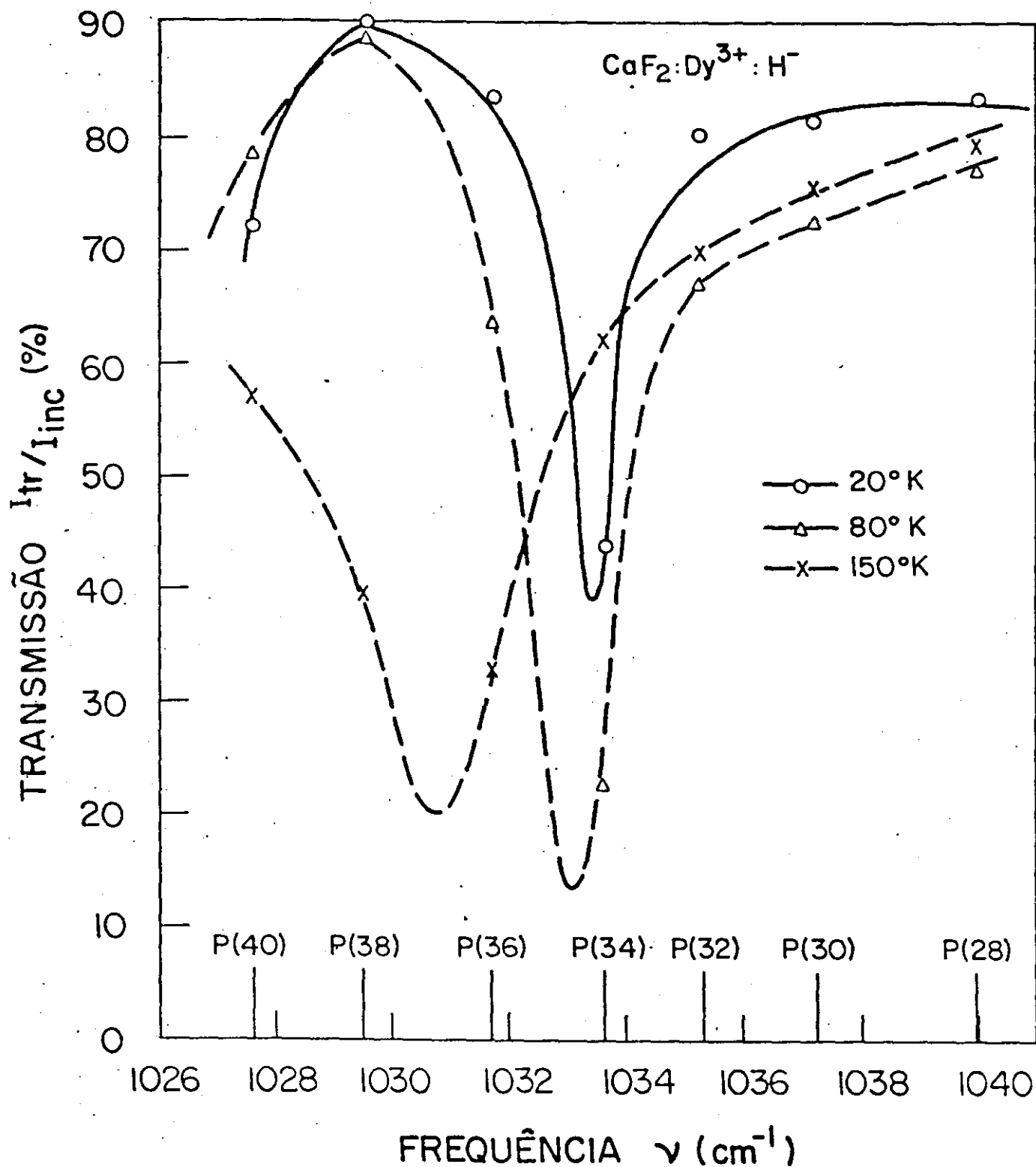


Fig. IV.15 - Transmissão versus frequência, Irradiação: linhas P(40) (1027,6cm⁻¹); P(38)(1029,5cm⁻¹); P(36)(1031,7cm⁻¹); P(32)(1035,3cm⁻¹); P(30)(1037,2cm⁻¹). Amostra: CaF₂:Dy³⁺:H⁻ à temperatura de --- 20°K; -Δ-Δ- 80°K e -x-x- 150°K.

deslocamento do pico de absorção, para valores mais baixos de frequência, com o aumento da temperatura. Finalmente fez-se um estudo da transmissão em função da intensidade do laser, para uma frequência bastante afastada da ressonância de qualquer dos modos de absorção das amostras. Isto permite que se obtenham valores de α_R requeridos para o cálculo de parâmetros discutidos na seção 3 do Cap. II. A Fig. IV.16 mostra curvas de transmissão em função da intensidade, para a linha R(40)(987,7 cm^{-1}), a 77°K, nos cristais de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{H}^-$. Observa-se que nessa linha, a absorção de "background" é aproximadamente 30% para o cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e de 5% para o cristal de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$.

A análise e interpretação dos resultados expostos neste capítulo serão abordados no Cap. V.

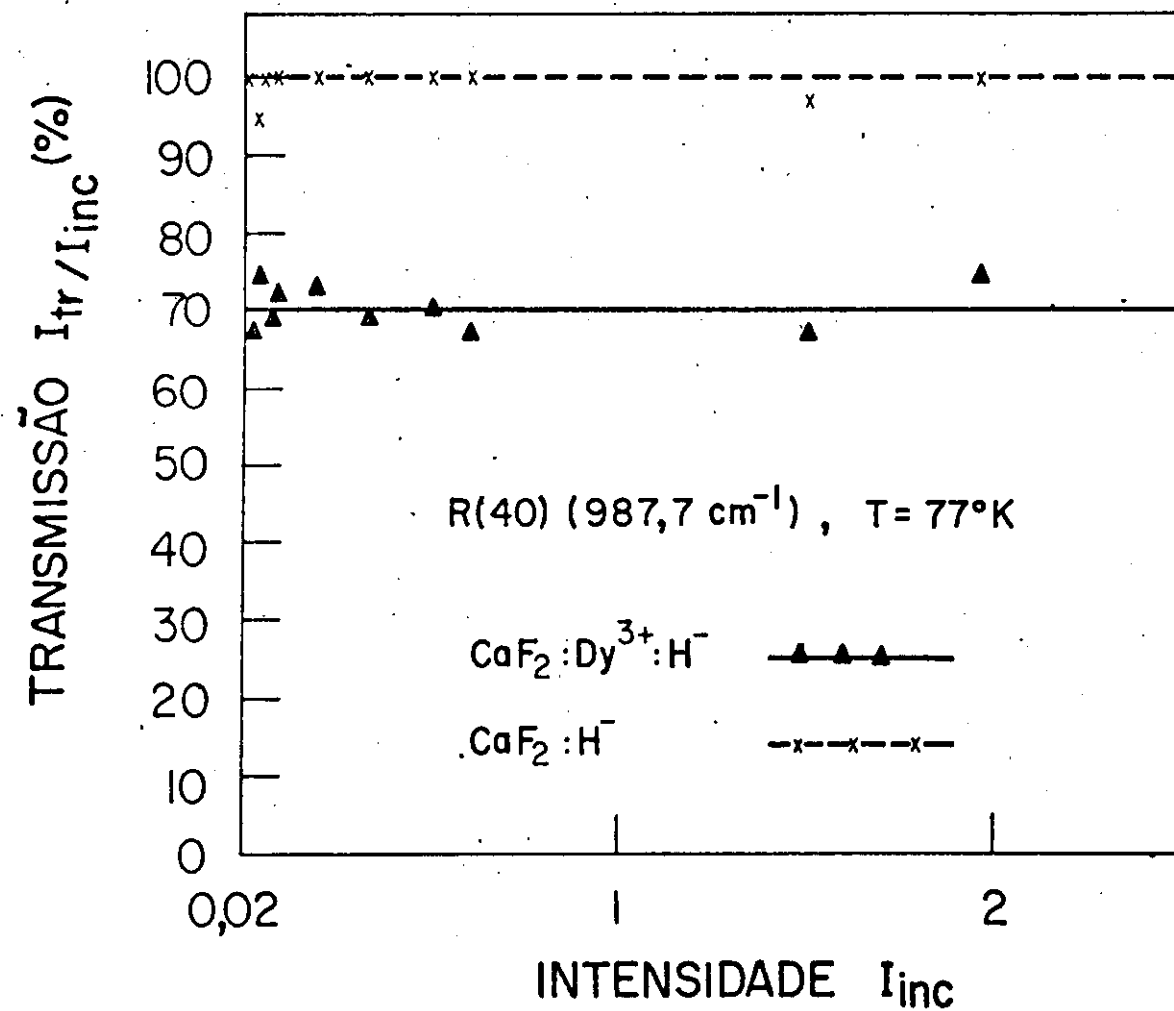


Fig. IV.16 - Transmissão versus intensidade incidente. Irradiação: linha R(40)($987,7 \text{ cm}^{-1}$).

Amostras: $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, à temperatura $T \sim 77^\circ\text{K}$.

CAPÍTULO V - ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

V. 1 - Considerações sobre a dependência das características dos modos localizados com a temperatura das amostras.

Na presente seção abordaremos a questão dos efeitos da temperatura sobre as características (forma, largura e frequência de pico) da linha de absorção dos *modos localizados* do íon H^- , nas amostras estudadas. A Fig. IV.15, mostra um exemplo típico dos resultados observados, especificamente no caso do modo C_{4v} para o $CaF_2:Dy^{3+}:H^-$.

Tornou-se claro, durante a experiência, que o alargamento da linha com a temperatura não era uniforme. De fato pode-se observar na figura que, para uma mesma variação de 60 - 70°K, o aumento da largura de linha é bem menor se esta variação se dá entre 20 e 80°K do que quando ocorre entre 80 e 150°K. É, também, bastante aparente o desvio da frequência de pico do modo para frequências mais baixas quando se aumenta a temperatura, o qual como veremos mais adiante é essencialmente linear. Quanto à forma da linha de absorção observa-se a mudança gradual de um perfil tipicamente gaussiano à baixas temperaturas para um lorentziano à temperaturas mais altas. Os comportamentos acima descritos são semelhantes àqueles observados com o *modo localizado* do íon H^- em simetria T_d , num cristal de $CaF_2:H^-$ ⁽³⁶⁾. Ademais, estes são comportamentos típicos de quase todos os modos C_{4v} estuda

dos nas várias amostras de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$, exceto nos casos já mencionados no Cap. IV.

O alargamento da linha de absorção com o aumento da temperatura, num *modo localizado*, pode ser explicado substancialmente em termos do acoplamento anarmônico entre este modo e os modos de banda. A amplitude do efeito depende, fortemente, do particular processo de acoplamento que domine numa dada faixa de temperaturas. Assim, a existência de uma largura residual, observada experimentalmente a baixas temperaturas, além de ser atribuída a um alargamento instrumental tem, aparentemente, sua maior contribuição na des-excitação do *modo localizado* via processos a multi-fonons. Já na faixa de temperaturas mais altas ($T > 100^\circ\text{K}$) o espalhamento elástico de fonons de banda contribui predominantemente para o alargamento da linha. A dependência com a temperatura nos dois regimes acima revela um comportamento⁽³⁶⁾ que descreve, qualitativamente, as variações observadas experimentalmente nas regiões de temperaturas acima consideradas. Por exemplo, para $T > 100^\circ\text{K}$ esta dependência é da forma

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 + aT^n \quad (\text{V.1})$$

onde $\Delta\omega_0$ é a largura residual a baixas temperaturas, e a e n são parâmetros ajustáveis.

Além dos efeitos acima mencionados podem contribuir, embora em muito menor escala, para o alargamento da linha, vários outros processos, como, por exemplo, desvios isotópicos das fre

quências, tensões internas na rede cristalina e o acoplamento entre vibrações de pares de impurezas, os dois últimos sendo tipicamente desprezíveis, especialmente o último tendo-se em conta o caráter localizado das vibrações.

As limitações experimentais a que nos referimos por diversas vezes no Cap. IV impediram que se pudesse obter dados sobre as variações das larguras de linha que permitissem uma análise quantitativa de sua dependência com a temperatura em todas as amostras. Não obstante, em alguns casos, pudemos obter boas estimativas das larguras. É o caso, por exemplo, do $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ para o qual a Tabela V.1 apresenta os valores de $\Delta\omega$ em função de T obtidos a partir dos perfis de absorção correspondentes às curvas de transmissão da Fig. IV.15.

Tabela V.1 - Larguras de linha para o modo C_{4v} observado no $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$, em função da temperatura.

$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	T(°K)
1,5 ± 0.3	20
2,5 ± 0.3	80
6,0 ± 0.3	150

A Fig. V.1 mostra as interpolações gráficas destes dados e dos obtidos por Jones et al., no mesmo tipo de cristal, podendo ser constatada a sua consistência a menos de um pequeno desvio sistemático. Pode-se observar que a variação da largura de linha com a temperatura neste caso pode ser descrita pela relação (V.1), com $\Delta\omega_0 = 1\text{cm}^{-1}$ ($\tilde{a} 20^\circ\text{K}$), $a = 2,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1,5}$ e $n = 1,5$. Os perfis mostrados nesta figura e outros semelhantes, para outras amostras, permitiram no entanto a observação de um comportamento que, qualitativamente, revela características como as descritas acima.

No que diz respeito às frequências de pico sua variação foi acompanhada não só através das curvas de transmissão versus frequência, como as da Fig. IV.15, mas também através das curvas de transmissão versus temperatura, como as exibidas nas Figs. IV.4, IV.5 e IV.6, onde estas frequências a uma dada temperatura são determinadas da seguinte forma: observa-se para que temperatura ocorre um máximo da absorção (mínimo na curva de transmissão) quando a amostra está sendo irradiada com certa linha do laser; atribui-se, então, à frequência de pico, na temperatura em que ocorre o máximo, o valor da frequência dessa linha do laser.

O deslocamento da frequência do modo localidade com a temperatura é devido essencialmente à expansão térmica da rede, visto que este deslocamento surge através dos termos anarmônicos do potencial os quais, por sua vez, são funções de potências cúbicas, quárticas, etc. de variações de distância na rede.

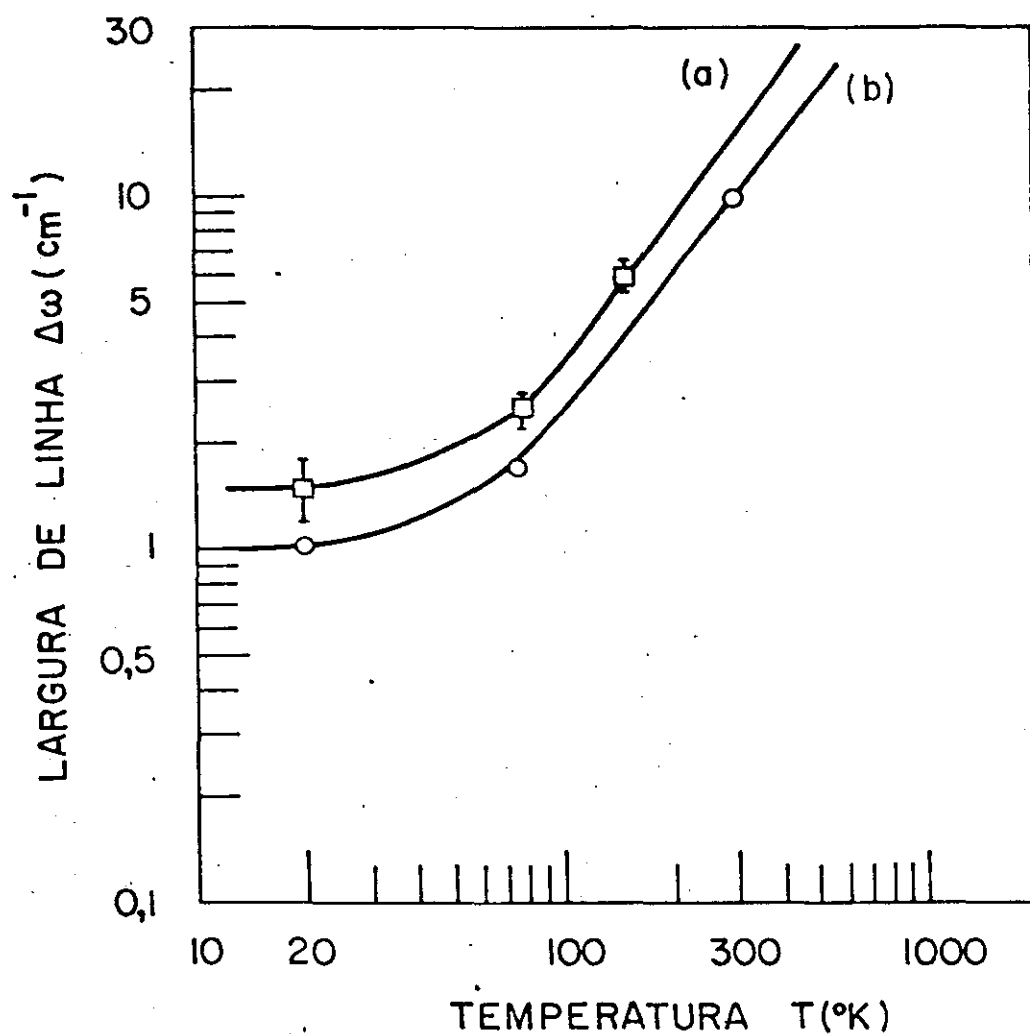


Fig. V.1 - Largura de linha versus temperatura para o modo C_{4v} observado no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$.

No que segue analisaremos o comportamento experimental destas frequências, separadamente, para os modos C_{4v} e T_d .

A. Modos C_{4v}

A Fig. IV.4 fornece para o modo C_{4v} para o caso do $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ ($1033,6 \text{ cm}^{-1}$ à 77°K , Tabela IV.1), as frequências de pico para $T \geq 65^\circ\text{K}$, as quais estão dadas na Tabela V.2 abaixo.

Tabela V.2 - Frequência de pico para o modo C_{4v} observado no $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$, em função da temperatura.

$\omega_T (\text{cm}^{-1})$	$T (^\circ\text{K})$
1035,3	65
1033,6	90
1031,7	140
1029,5	185

A análise gráfica destes dados, (Fig. V.2), mostra que nesta faixa de temperatura a frequência $\omega(T)$, depende linearmente da temperatura, isto é:

$$\omega_T = \omega_{T_0} + \alpha(T - T_0) \quad (\text{V.2})$$

com,

$$\alpha = 4,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{K} \text{ e } T_0 \text{ arbitrário porém } \geq 65^\circ\text{K}$$

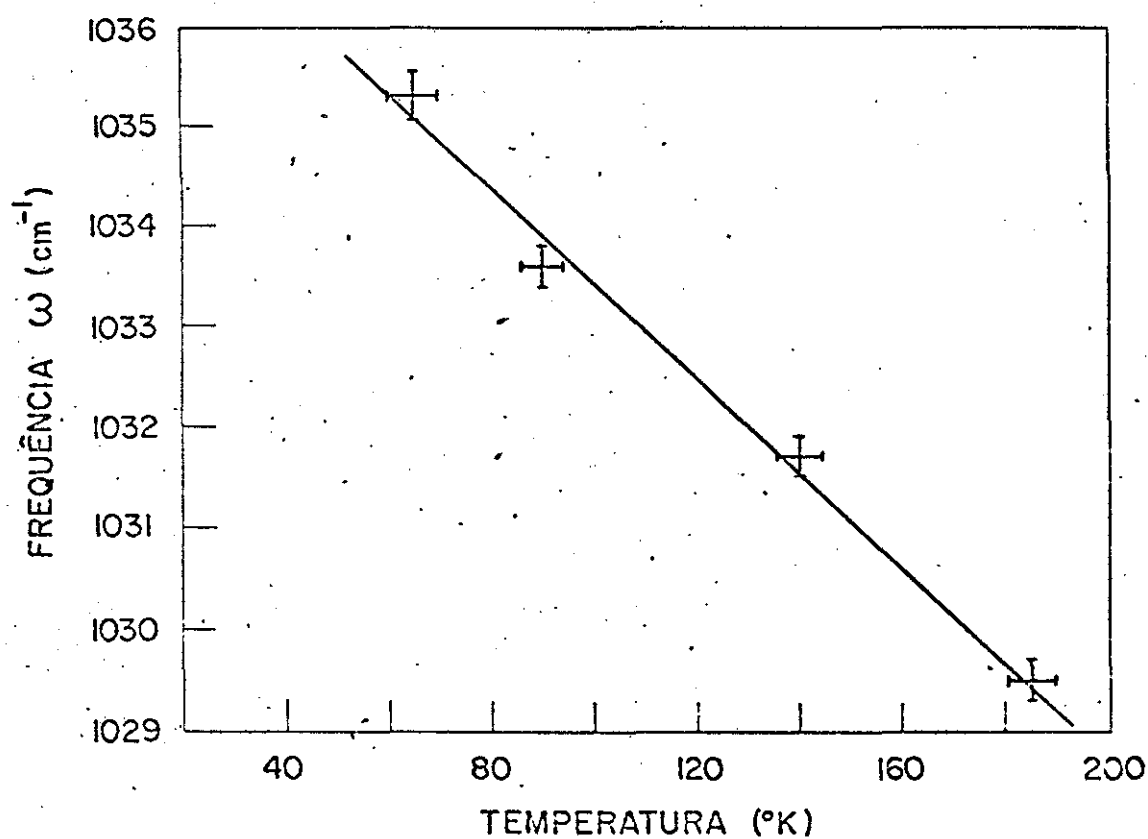


Fig. V.2 - Frequência de pico versus temperatura para o modo C_{4v} observado no cristal de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$.

Se usamos o gráfico da Fig.V.2 para determinar a frequência deste modo a 300°K encontramos o valor $\omega_{300} = 1023,6 \text{ cm}^{-1}$ que concorda razoavelmente bem com o valor experimental $/ 1019 \text{ cm}^{-1}$ obtido a esta temperatura⁽²⁴⁾.

Devemos ressaltar no entanto que o comportamento acima observado para este modo do $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$ não se verifica, seja por drásticas mudanças no valor de α , seja mesmo por mudança da forma de dependência, com todos os íons trivalentes por nós considerados, conforme se pode verificar a partir dos dados apresentados no Cap. IV. Isto parece indicar uma forte dependência das características dos modos C_{4v} com o raio iônico dos diferentes dopantes, exemplo do que ocorre com outras propriedades dos sistemas $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$, tal como a separação entre os modos longitudinal e transversais do íon H^- com simetria C_{4v} ⁽²⁴⁾.

B. Modos T_d

A variação das frequências com a temperatura, nestes modos, para as várias amostras analisadas pode ser apreciada nas Figs. IV.6, IV.8 e IV.10. Muito embora tenha sido possível determinar o valor da frequência a certas temperaturas, para uma ou outra amostra, conforme apresentado no Cap. IV, não podemos, a partir dos dados apresentados, extrair informação conclusiva sobre a forma específica da dependência frequência versus temperatura para este modo. Pode-se, no entanto, constatar sem margem de dúvida o comportamento geral desta dependência :

a frequência diminui com o aumento da temperatura, pelo menos nos casos do $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$, $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}:\text{H}^-$ e $\text{CaF}_2:\text{Y}^{3+}:\text{H}^-$.

Não obstante uma outra observação importante que decorre da comparação entre nossos resultados obtidos com as linhas R(2), R(4) e R(6) no caso do $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ é que estes parecem indicar que se atinge uma situação ressonante na frequência / mais elevada a uma temperatura também mais elevada. Isto é particularmente evidente nos resultados com a linha R(6) onde a forma da curva de transmissão é tipicamente ressonante. De um modo geral considerando a questão do ponto de vista de dinâmica de redes o aumento de temperatura, por seus efeitos no aumento dos parâmetros cristalinos, implica num enfraquecimento das ligações e portanto num menor valor para a frequência. Assim, assumindo que seja inviável um comportamento da frequência com a temperatura que se oponha a este, resta-nos como solução alternativa postular a existência de um "modo adicional" cuja frequência à 140°K é de $966,3\text{cm}^{-1}$. Este "modo adicional" poderia ser entendido como uma linha satélite da transição fundamental cuja existência é bastante provável, uma vez que foram observadas linhas satélites no ombro da transição fundamental em torno de 965cm^{-1} no $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, mas cuja posição variava de uma amostra para outra do mesmo cristal. (36) O comportamento destas linhas foi associado a *modos localizados* de pares H^- -impureza espúria, H^- -vacância, na rede do cristal de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$.

V.2 - Considerações sobre os efeitos da intensidade do feixe do laser sobre a transmissão nas várias amostras.

A. Introdução

Como dissemos no Cap. IV o estudo da absorção em função da intensidade do laser, em condição ressonante ou quasi-ressonante, de certa linha por um *modo localizado* tornou-se em princípio possível tendo em vista que usando-se uma linha do laser suficientemente próxima, em frequência, do *modo localizado* a sintonização fina do modo com a linha pode ser obtida levando a amostra a uma temperatura adequada, conforme analisamos na seção precedente.

Dentre as amostras estudadas de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ aquela que apresentou melhores condições de um estudo sistemático da absorção nos moldes acima, foi, pelas razões já apontadas no Cap. IV, a amostra de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$. Assim, no que segue, nos reportaremos à interpretação teórica dos dados experimentais apresentados nas Figs. IV.11 e IV.12, relativos à absorção neste material, especificamente pelo *modo localizado* com simetria C_{4v} que, à temperatura de 77°K é ressonante com a linha P(32) do laser.

B. Considerações gerais sobre absorção por um cristal

A atenuação de um feixe de radiação que, propagando-se no cristal segundo uma direção z tem , numa posição de coordena-

da z relativa à face de entrada, uma intensidade I é dada por:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (V.3)$$

com $\alpha = \sigma n$, onde σ é a seção de choque total de absorção incluindo pois todos os efeitos, tais como absorção pela rede e modos localizados, e n é a concentração de centros absorvedores. A intensidade transmitida I_{tr} através de uma amostra de espessura L obtém-se pela integração da Eq. V.3 de 0 à L e resulta

$$I_{tr} = I_{inc} e^{-\alpha L} \quad (V.4)$$

onde I_{inc} é a intensidade incidente. Claro está que a validade da Eq. (V.4) limita-se àqueles processos em que α é uma constante, isto é não depende da intensidade I . Este é o caso quando I_{inc} é pequena o que se verifica com fontes de radiação convencionais, como as usadas em espectrometros. Entretanto, quando se usa como fonte de radiação lasers de potência pode-se facilmente atingir situações em que a hipótese de α constante perde a validade devendo-se considerá-lo dependente da intensidade $\alpha = \alpha(I)$.

Neste caso

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I) I$$

ou seja

$$\int_{I_{inc}}^{I_{tr}} \frac{dI}{\alpha(I) I} = -L \quad (V.5)$$

A integração na Eq.(V.5) requer que se conheça $\alpha(I)$. Se assumimos que a absorção é convenientemente descrita considerando-se um modelo simplificado de sistema a dois níveis para o material absorvedor então usando-se a expressão obtida para $\alpha(I)$ (Eq. II.28) tem-se que a integração da Eq.(V.5) resulta na relação:

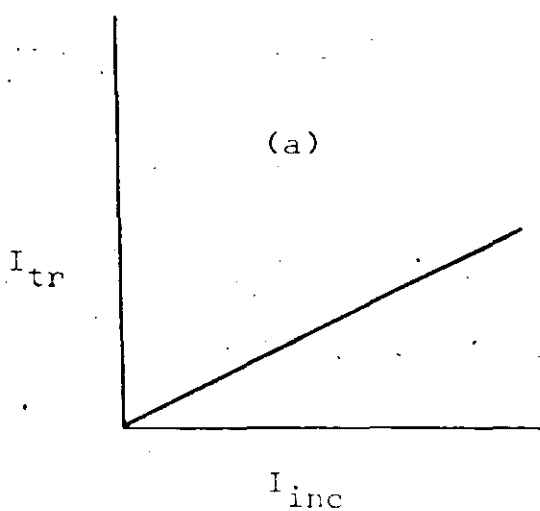
$$WI_{inc} = \frac{\frac{\alpha_R + \alpha_H}{\alpha_R} \left\{ \left(\frac{I_{tr}}{I_{inc}} \right) \exp \left[- \left(\frac{\alpha_R}{\alpha_H} \right) (\alpha_R + \alpha_H) L \right] - 1 \right\}}{- \frac{\alpha_R}{\alpha_H}} \quad (II.37)$$

$$\frac{I_{tr}}{I_{inc}} - \left(\frac{I_{tr}}{I_{inc}} \right) \exp \left[- \left(\frac{\alpha_R}{\alpha_H} \right) (\alpha_R + \alpha_H) L \right]$$

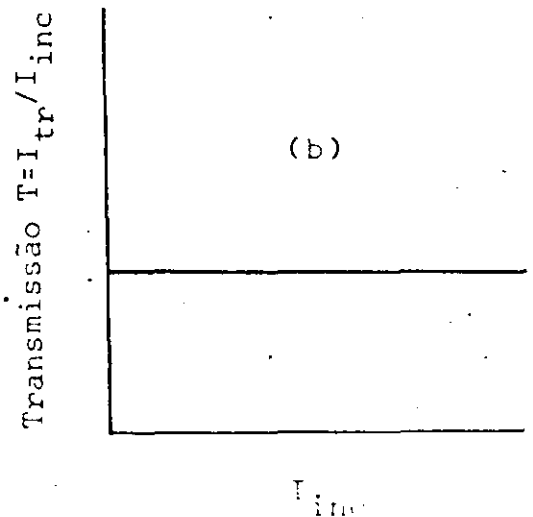
Como nesta fase de nossos estudos estávamos interessados no comportamento da absorção com a intensidade da linha, não era crítico que estivéssemos usando para irradiar a amostra uma linha que estivesse, à temperatura em que fixamos o banho ($77^\circ K$), em condição de completa ressonância com o modo em estudo. Na verdade optamos por irradiar a amostra, para fins deste estudo, com as linhas P(34) à P(38) que à temperatura de $77^\circ K$ (Fig. IV.11) estão de $1,7$ a $4,1 \text{ cm}^{-1}$ abaixo da frequência de ressonância, mas com as quais devido à largura da linha a esta temperatura, ainda se registra uma absorção razoavelmente alta. Nossa opção deveu-se ao fato de que, à luz dos efeitos de temperatura analisados na seção precedente, poderíamos tentar a obser -

vação de efeitos térmicos gerados pela irradiação através da observação do comportamento da absorção com a intensidade. A isto somou-se nosso interesse em pesquisar outros efeitos relacionados com a saturação da absorção que, em vista das intensidades que podíamos atingir esperávamos que ocorresse. Efeitos dos tipos acima descritos serão frequentemente referidos, nesta seção, como "efeitos não lineares" pelas razões que ficarão claras no que segue.

Representando, graficamente a equação (V.4) ($\alpha = \text{cte}$) temos:



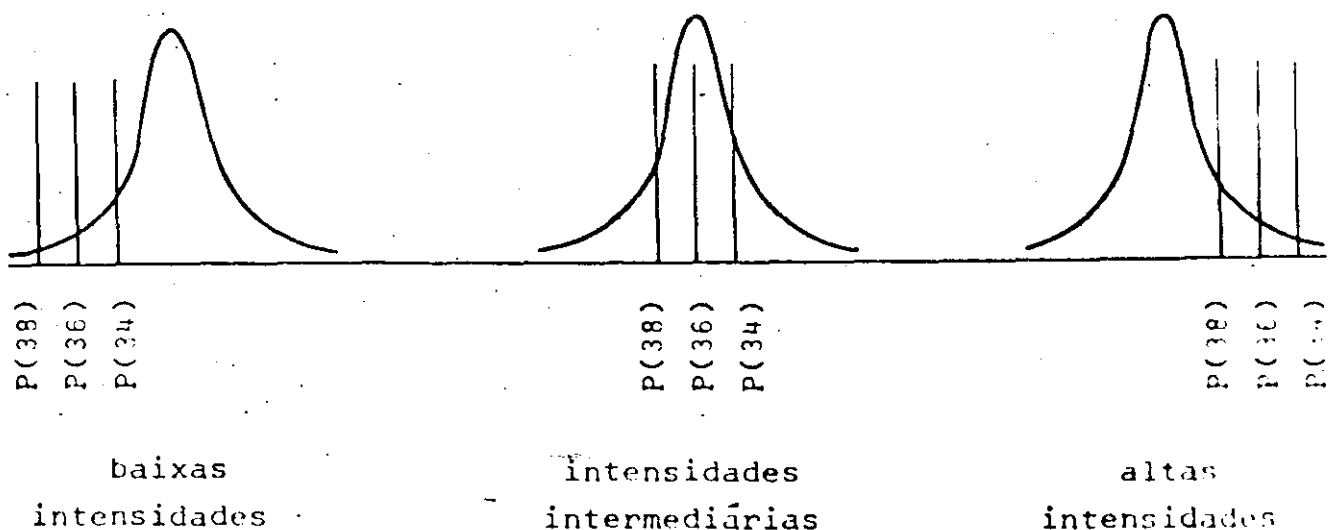
$$I_{tr} = I_{inc} \underbrace{e^{-\alpha L}}_{\text{cte}}$$



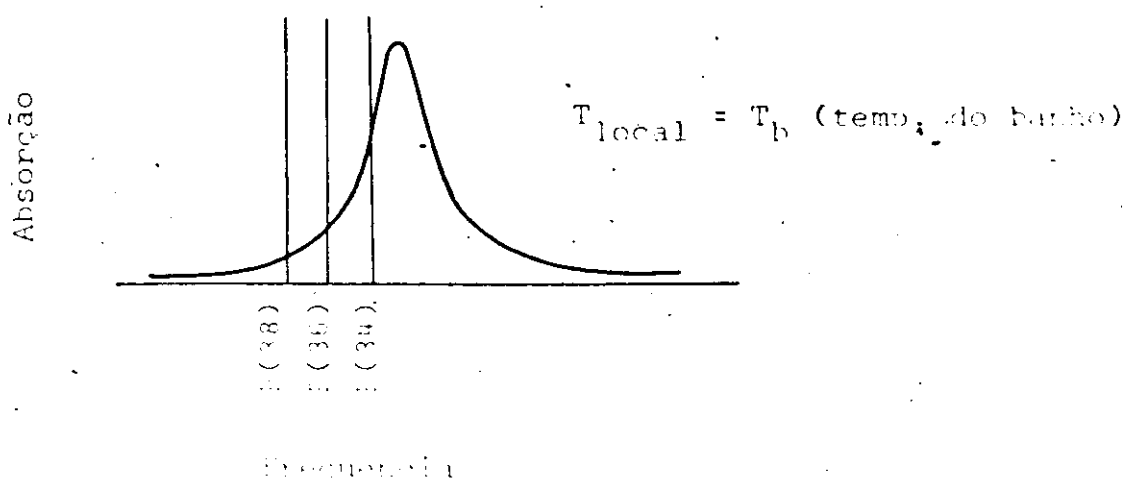
$$T = \underbrace{e^{-\alpha L}}_{\text{cte}}$$

A necessidade de admitir-se que o coeficiente de absorção seja dependente da intensidade invalida o comportamento linear exposto acima.

Assim, referir-nos-emos à presença de "efeitos não lineares na absorção" sempre que o comportamento experimental da transmissão em função da intensidade exibir desvios daquele apresentado em (b). Examinando as curvas da Fig.IV.11 constatamos a presença de tais efeitos, tanto a baixas como a altas intensidades, os quais serão abordados a seguir. À luz do que discutimos anteriormente o comportamento da transmissão nas linhas P(38), P(36) e P(34) à temperatura de 77°K em função da intensidade, é consistente com o fato de que a frequência do modo localizado em estudo é, nesta temperatura, maior do que qualquer das frequências dessas linhas do laser. O feixe do laser incidindo sobre a amostra, sofre absorção e causa, por razões que discutiremos mais adiante, uma elevação da temperatura local, em que pese a presença de um banho à temperatura fixa. Em consequência, a frequência do modo diminui ocasionando uma redução na transmissão dessas linhas, a qual passa por um mínimo para novamente aumentar com a crescente intensidade do laser, isto é, com o crescente aumento da temperatura. Esta situação pode ser representada esquematicamente como segue:

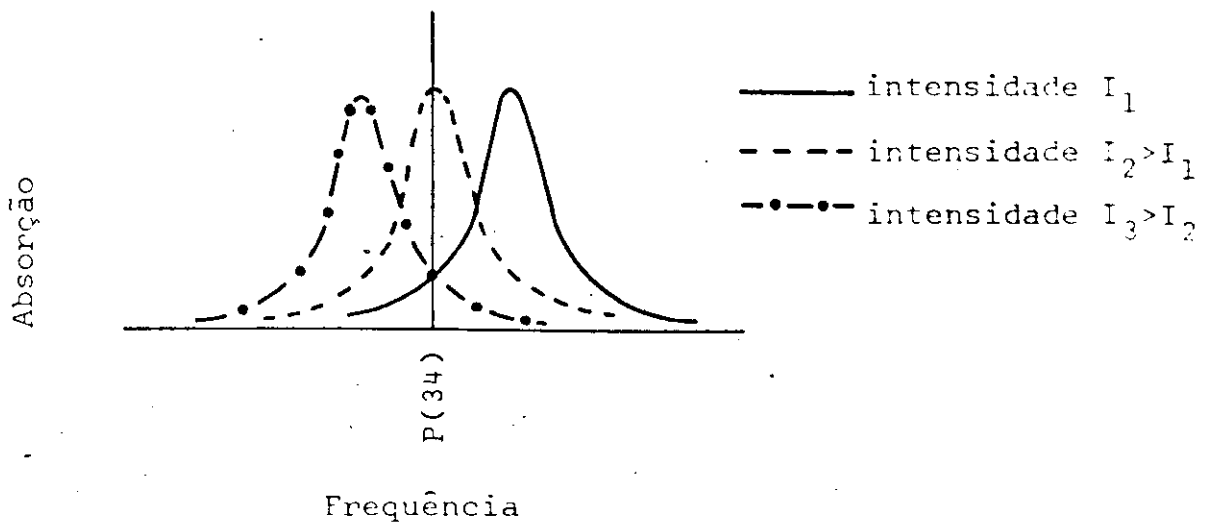


O nível de elevação da temperatura local acima da temperatura do banho depende da intensidade do feixe e cresce linearmente com esta. Assim, quanto maior for a intensidade maior será a temperatura local atingida. De acordo com a seção anterior um aumento na temperatura provoca um decréscimo na frequência do modo localizado. Compreende-se assim que haja uma diminuição na transmissão pela aproximação entre as frequências da linha e do modo devido ao deslocamento térmico, até que se atinge um mínimo quando elas coincidem após o que, para intensidades maiores ainda, a transmissão volta a crescer à medida que as frequências voltam a diferenciar-se agora pelo afastamento da frequência do modo em relação à da linha. Esquemáticamente a situação de partida em todos os casos exibidos na Fig. IV.11 seria como abaixo

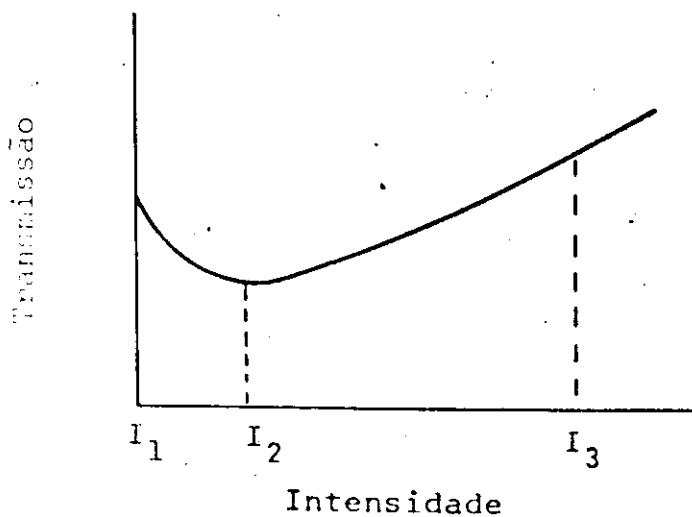


Tendo em vista a relação, acima mencionada, entre intensidade e temperatura local da amostra, à medida que a intensidade cresce observar-se-ia para quaisquer das linhas acima ,

uma situação como a esquematizada abaixo, onde tomamos a linha P(34) como exemplo

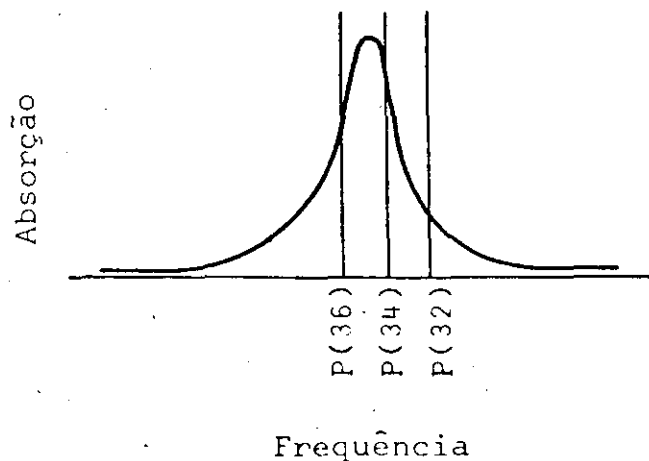


o que explica um perfil na transmissão como abaixo



A Fig. IV.12 mostra uma situação (90°K) consistente com o posicionamento inicial das linhas do laser, com respeito à

linha de absorção do modo $\tilde{\nu}$ a essa temperatura, como indicado no esquema abaixo. Com o aumento da intensidade das linhas do laser o consequente deslocamento térmico da frequência do modo para valores menores está claramente evidenciado naquela figura.



Claro que nos esquemas apresentados acima, estamos, de momento, levando em conta apenas os efeitos térmicos associados à irradiação. No entanto para intensidades suficientemente altas superpõe-se ou interferem com estes, efeitos associáveis à saturação da absorção.

Como nosso esquema de interpretação da curva da Figs. IV.11 e IV.12 depende, como esclarecido acima, da efetividade da irradiação na elevação da temperatura local da região ativa da amostra consideraremos a seguir alguns fatores que influem positivamente sobre isso, a saber:

- 1) a efetividade do sistema (amostra, nas condições es-

pecificadas) em absorver e reter energia do feixe infravermelho que sobre ele incide.

2) a efetividade do sistema em traduzir esta absorção em efeitos térmicos que se reflitam num razoavel aumento de temperatura local.

Estes dois fatores em nosso modelo não são isolados mas, ao contrário, intimamente ligados visto que (2) influencia diretamente (1) pelas razões que já expusemos.

No que diz respeito a (1) temos que de um lado os níveis de absorção por nós observados, sempre relativamente elevados, não deixam dúvida quanto à eficiência do absorvedor. Quanto à retenção e transdução térmica desempenham papel obviamente relevantes a capacidade calorífica (ou, para dada massa, o calor específico) e a condutividade térmica do sistema, nas condições de operação. Para uma análise quantitativa deste efeito necessitaríamos conhecer tais parâmetros que infelizmente não encontramos na literatura nem tivemos condições experimentais de determinar. Serviu-nos de guia, no entanto, pelo menos para uma análise qualitativa da consistência de nossa interpretação dados obtidos⁽⁶⁶⁾ para amostras de CaF_2 não hidrogenado e não dopado com TR^{3+} , a saber: condutividade térmica de 1 watt/cm²K para $T=100^\circ\text{K}$ e 5 watt/cm²K para $T=20^\circ\text{K}$ e calor específico de 0,204 cal/g^oC para $T=0^\circ\text{C}$. Vale ressaltar ainda que, tendo em vista nossa montagem experimental, devemos ainda considerar o fato de que o contato entre nossa amostra e o banho térmico fazia-se por intermédio de uma plaqueta de cobre e que, às temperaturas de 77°K e 90°K , nas quais foram tomados os dados em análise nesta seção (Figs. IV.11 e IV.12) o cobre é

reconhecidamente um mau condutor como se pode observar na figura abaixo⁽⁶⁷⁾:

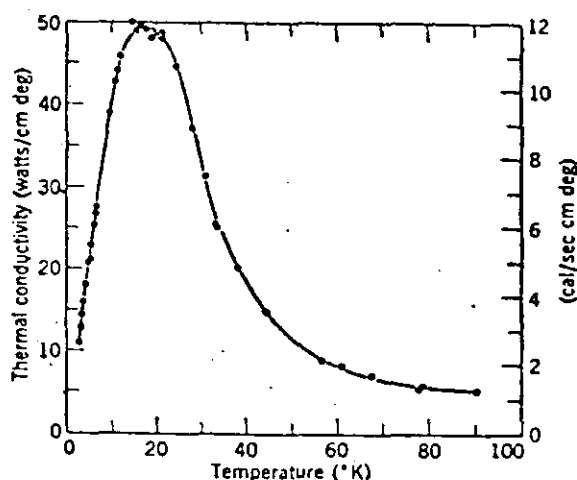


Fig. V.3 - Condutividade térmica do cobre em função da temperatura.⁽⁶⁷⁾

Sem prejuízo das considerações acima feitas acrescentamos como reforço à conclusão que podemos extrair, do fato de que o sistema retinha, durante o tempo de medida, essencialmente toda a energia absorvida, o fato de que o tempo de relaxação (difusão) térmica de sistemas cristalinos como o que consideramos situa-se tipicamente na faixa de valores superiores a alguns microsegundos que é suficientemente grande comparado com o

tempo de deposição de energia em nosso esquema experimental (pulsos do laser com duração de 600 nseg.) . Se associamos isto com o fato de que o volume da amostra efetivamente exposto à radiação é bastante pequeno (diâmetro do feixe na região de encontro com a amostra era de aproximadamente 0,1 mm) e com o fato de que trabalhamos à potências relativamente altas nas linhas do laser mesmo nas menores potências consideradas nas Figs. IV.11 e IV.12 , podemos estar seguros da validade de nosso esquema de interpretação que requer que se tenha atingido níveis de elevação de temperatura suficientemente altos.

Em resumo a hipótese configurada em nosso modelo interpretativo dos dados experimentais das Figs. IV.11 e IV.12 , em contra completo suporte no comportamento esperado das propriedades térmicas do nosso sistema, ou seja a de que o perfil de absorção (transmissão) lá apresentado, é essencialmente determinado por um deslocamento térmico da frequência do modo devido a uma elevação da temperatura local da região ativa no cristal em função da intensidade da radiação. A não linearidade deste regime de absorção, nos termos a que nos referimos anteriormente vem do fato de que há uma óbvia dependência do coeficiente de absorção com a intensidade através da influência desta sobre a elevação de temperatura.

Resta-nos agora, para completar a análise do comportamento da transmissão versus intensidade da radiação exibido nas Figs. IV.11 e IV.12, considerar a região de altas intensidades onde efeitos não lineares de origem distinta da acima considerada fazem-se presentes e superpõe-se, predominantemente, a aqueles.

Antes de entrar em tais considerações convém ressaltar que o "plateau" que se manifesta naquelas curvas para regiões de intensidades intermediárias pode ser facilmente compreendido dentro de nosso modelo se lembrarmos que, à parte do deslocamento térmico das frequências, a elevação da temperatura determina também um alargamento das linhas em virtude do qual há uma variação comparativamente lenta dos níveis de absorção na região central da linha de absorção.

À luz do modelo de sistema de dois níveis discutido no Cap. II, o coeficiente de absorção $\alpha(I_L)$ é dado por :

$$\alpha(I_L) = \frac{4\pi\omega_L}{\hbar c} |\mu_{01}|^2 \frac{T_2 n_{\text{tot}}}{1 + T_2^2 (\omega_L - \omega_{10})^2 + \frac{8\pi |\mu_{01}|^2}{\hbar^2 c} T_1 T_2 I_L} \quad (\text{II.28})$$

Esta equação permite, imediatamente, concluir que, fixados outros parâmetros, a efetividade na absorção é tanto maior quanto menor for a diferença entre a frequência da linha do laser e a frequência do modo localizado, isto é, quanto mais nos aproximamos da condição de ressonância $\omega_{10} \rightarrow \omega_L$. Na situação de estrita ressonância ($\omega_L = \omega_{10}$) tem-se :

$$\alpha(I_L) = \frac{4\pi\omega_L}{\hbar c} |\mu_{01}|^2 \frac{T_2 n_{\text{tot}}}{1 + \frac{8\pi |\mu_{01}|^2}{\hbar^2 c} T_1 T_2 I_L} \quad (\text{V. 6})$$

Portanto para intensidades I_L suficientemente altas tais que

$$I_L \gg \frac{\hbar^2 c}{8\pi |\mu_{01}|^2 T_1 T_2} = \eta \quad (\text{V. 7})$$

tem-se para o coeficiente de absorção

$$\alpha(I_L \gg \eta) = \frac{\hbar \omega_L n_{\text{tot}}}{2T_1} \frac{1}{I_L} \quad (\text{V. 8})$$

Lembrando que $\frac{dI_L}{dz} = -\alpha I_L$ (Eq. II.27), vem, usando Eq. V.5, após a integração :

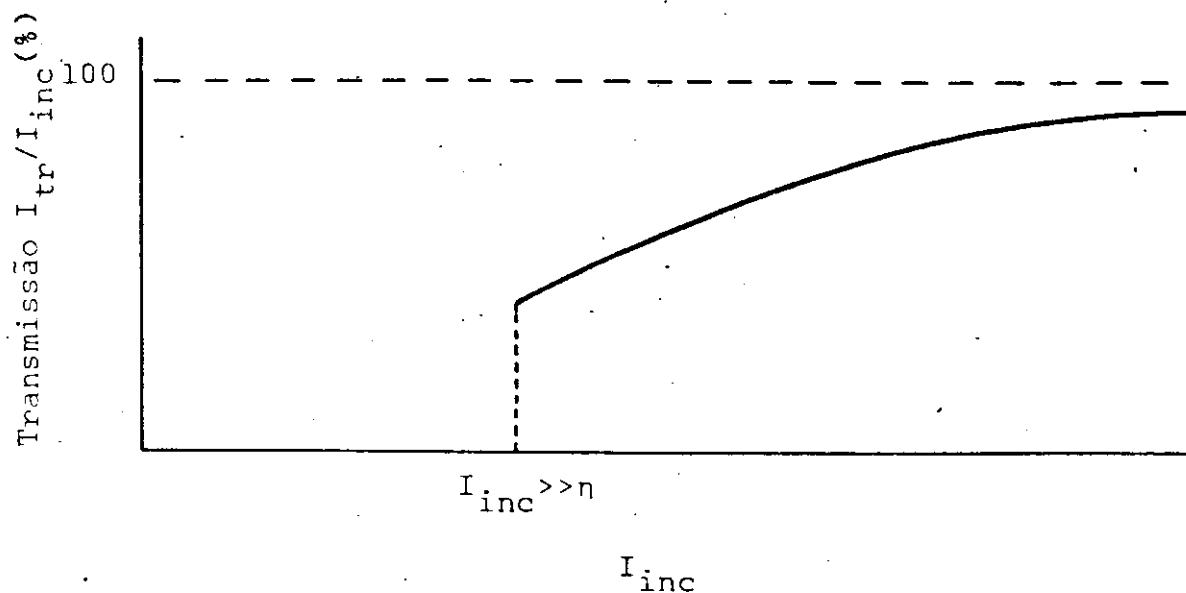
$$I_{\text{tr}} - I_{\text{inc}} = - \frac{\hbar \omega_L}{2T_1} n_{\text{tot}} L$$

ou seja, para a transmissão :

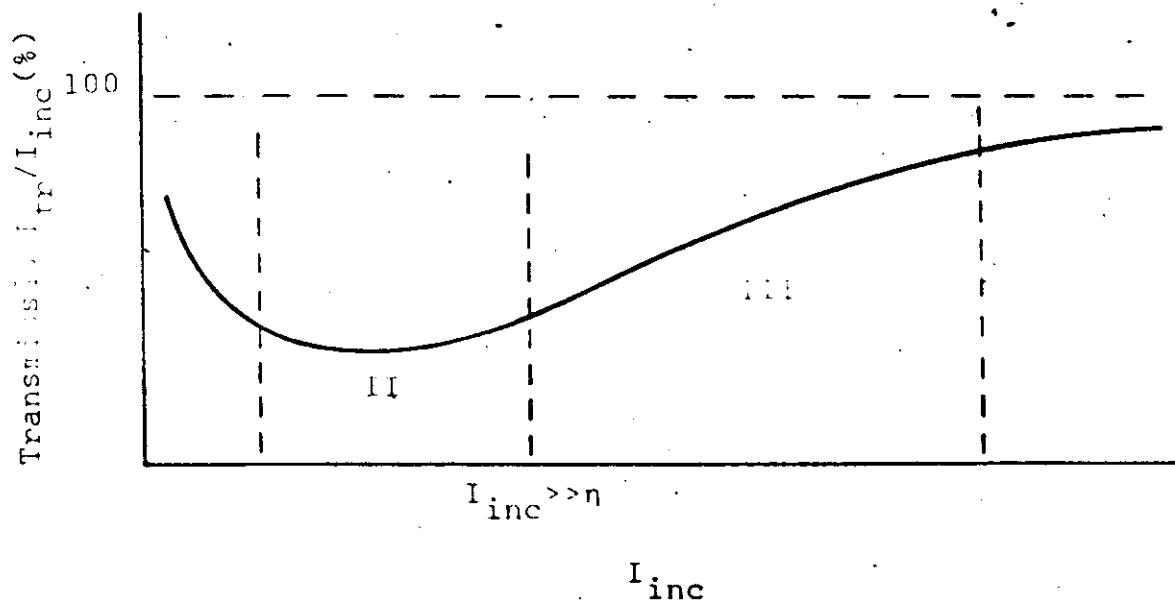
$$\frac{I_{\text{tr}}}{I_{\text{inc}}} (I_{\text{inc}} \gg \eta) = 1 - \frac{\beta}{I_{\text{inc}}} \quad (\text{V. 9})$$

onde $\beta = \frac{\hbar \omega_L n_{\text{tot}} L}{2T_1}$. A representação gráfica de (V.9) es-

tá dada esquematicamente na figura abaixo.



Combinando todos os resultados anteriores temos então como previsão para a dependência de I_{tr} / I_{inc} na intensidade incidente, um perfil do tipo



o que é amplamente confirmado por nossos resultados experimentais (Figs. IV. 11 e IV.12). No esquema acima relembremos que :

I : região de baixas intensidades ($I \ll n$); dependência não linear da transmissão na intensidade determinada pelos efeitos térmicos associados ao aquecimento da região ativa da amostra.

II: região de intensidades moderadas; "plateau" determinado essencialmente pela combinação dos efeitos térmicos sobre a frequência de pico e o alargamento da linha.

III: região de altas intensidades ($I \gg n$); dominância dos efeitos associados ao surgimento de uma pré-saturação na absorção.

IV: região de altíssimas intensidades; saturação completa da absorção.

Nossos dados experimentais cobrem as regiões de I à III pois os níveis de intensidades obtidos com nosso laser são da ordem de 10^8 watts/cm², enquanto que o valor do parâmetro n para o nosso sistema é da ordem de 10^6 watts/cm² (ver Apêndice).

V.3 - Considerações finais

Em termos gerais os objetivos básicos a que se propunha o presente trabalho foram satisfatoriamente atingidos, se não tão amplamente do ponto de vista de resultados quantitativos certamente o foram do ponto de vista qualitativo onde a explicação fenomenológica que produzimos para o comportamento da absorção de radiação IV por *modos localizados* em sistemas do tipo $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ constituem uma contribuição original que se soma à série de trabalhos já existentes voltados para o entendimento das propriedades desses sistemas. Além disso, o equipamento experimental que tivemos que capacitar-nos a produzir para realizar nosso trabalho possibilitaram a obtenção de um domínio relativamente amplo da tecnologia da produção de lasers de alta potência na região do infravermelho em torno de $10\mu\text{m}$, o que por si só constitui valiosa aquisição principalmente se considerarmos a alta importância desses sistemas, hoje em dia, com vistas ao estudo de problemas relacionados com a espectroscopia a laser de processos com seletividade isotópica.

Realizamos neste trabalho, pela primeira vez, o estudo espectroscópico com laser de potência, da absorção ressonante, no IV, por *modos localizados* do íon H^- resultantes da hidrogenação de cristais de CaF_2 dopados com íons terras raras trivalentes inclusive daqueles modos associados ao H^- ocupando sítios de compensação de carga. Consultando, tão detalhadamente quanto nos foi possível a bibliografia neste campo de pesquisa verificamos que, à exceção do trabalho de Lee e Faust⁽¹⁷⁾ relativo ao $\text{CaF}_2:\text{H}^-$, os trabalhos de espectroscopia no IV de sistemas

$\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ referiam-se a cristais expostos a feixes de baixíssimas intensidades produzidos com fontes convencionais utilizadas nos espectrômetros de IV. O laser que construímos, operando em regime de altas potências, permitiu-nos pelo controle de sua intensidade, por evidência, de forma conclusiva, a presença de efeitos não lineares na absorção IV por estes sistemas.

Nossos principais resultados estão resumidos no que segue .

Explorando o fato de que as frequências dos *modos localizados* variam com a temperatura, conseguimos efetivamente localizar e identificar, essencialmente, todas as linhas de absorção encontradas por Jones et al.^(24,25) ao fazer espectroscopia IV comum (baixas intensidades) de cristais de $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$, associadas ao H^- quer em sítios com simetria C_{4v} quer em sítios com simetria T_d .

Dentre os resultados obtidos para os vários *modos localizados* é de interesse ressaltar aqueles conseguidos com um estudo sistemático da absorção por um *modo localizado* com simetria C_{4v} da amostra de $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$. Este revelou, entre outras características :

a) mudança gradual da forma da linha de absorção de um perfil tipicamente gaussiano a baixas temperaturas para um perfil lorentziano a temperaturas mais altas.

b) alargamento da linha de absorção com o aumento da temperatura o qual pôde ser definido a partir de nossos resultados experimentais, em termos da dependência:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 + aT^n, \text{ para } T \geq 80^\circ\text{K}$$

com $\Delta\omega_0 = 1\text{cm}^{-1}$, $a = 2,6 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{°K}^{-1,5}$ e $n = 1,5$

c) deslocamento térmico da frequência de pico do *modo localizado* ; com uma dependência na temperatura T , expressa, a partir dos nossos dados experimentais, por

$$\omega_T = \omega_{T_0} + \alpha(T - T_0) , \text{ para } T \geq 65^\circ\text{K}$$

com $\alpha = -4,7 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}/\text{°K}$ e T_0 arbitrário porém $\geq 65^\circ\text{K}$. Tal dependência é consistente com um deslocamento térmico devido basicamente ao processo de expansão térmica da rede da matriz cristalina.

Durante a investigação do *modo localizado* com simetria T_d no cristal de $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ (puro), com frequência de $963,3\text{cm}^{-1}$ a 77°K , constatamos a presença de um modo adicional, cuja existência não fora reportada até então, para o qual registramos uma frequência de $966,3\text{cm}^{-1}$ a 140°K . Trata-se de uma linha que aparece como um satélite da transição fundamental T_d , que tentativamente associamos a situações em que o H^- acopla-se em pares como (H^- - impureza espúria) ou (H^- - vacância) em sítios no $\text{CaF}_2:\text{H}^-$ onde a simetria T_d é quebrada pelos citados acoplamentos. Uma investigação mais detalhada desta linha, como por exemplo, um estudo de sua dependência nas condições experimentais mantidas no processo de hidrogenação e o tratamento térmico subsequente da amostra afigura-se-nos como tarefa que deve ser incluída nos estudos que nos propomos a realizar futuramente.

Finalmente, nosso estudo do comportamento da absorção (transmissão) em função da intensidade do feixe do laser incidente na amostra, revelou algumas características comuns aos vários

sistemas $\text{CaF}_2:\text{TR}^{3+}:\text{H}^-$ quaisquer que fossem os dopantes TR^{3+} , mas que foram por nós observados com maior detalhe no caso do $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}:\text{H}^-$. Assim constatou-se para o modo C_{4v} neste sistema e feitos não lineares, no sentido amplamente discutido na seção / V.2-B do texto.

Tais efeitos que se fazem sentir no comportamento exibido pelas curvas de transmissão versus intensidade estão presentes quer em regimes de "baixas" intensidades quer em altas intensidades e puderam ser convenientemente explicados, em nosso trabalho a partir de distintos mecanismos. Assim a "baixas" intensidades ("baixas" aqui significando intensidades que são relativamente pequenas quando comparadas com as intensidades mais altas acessíveis com nosso laser, porém são significativamente mais elevadas que aquelas utilizadas na espectroscopia IV convencional) os efeitos observados foram consistentemente interpretáveis como sendo devidos ao aquecimento, pela absorção de irradiação, da região ativa da amostra o que, por efeitos também estudados neste trabalho, leva a um deslocamento do valor da frequência de pico do modo localizado e daí a uma variação na transmissão. Já no caso das altas intensidades o comportamento observado pôde ser interpretado satisfatoriamente como decorrente, neste regime, da preponderância sobre aquele efeito térmico, dos efeitos associados ao aparecimento da saturação da absorção do feixe pela amostra, o que se explica em razão da alta densidade de fótons presentes.

Em resumo, no presente trabalho relatamos contribuições originais no campo de espectroscopia a laser, em regime de altas potências, associadas à investigação dos efeitos da tempe-

ratura da amostra e da intensidade do feixe incidente, sobre as características da absorção (transmissão) no IV, por *modos localizados* do íon H^- em várias simetrias, em cristais do tipo $CaF_2:TR^{3+}:H^-$, quando irradiados com um laser de CO_2 especialmente construído para esta experiência.

Tendo em vista os resultados bastante interessantes relatados no presente trabalho surgiu o interesse no desenvolvimento de lasers de CO_2 com potências ainda mais elevadas e com estabilidade, em potência e frequência, ainda melhor do que a que já conseguimos, o que possibilitará um estudo dos efeitos de saturação a níveis de intensidade ainda mais altos. Particularmente interessa-nos estudar a absorção, bem como outras características, de um feixe fraco pouco intenso, de frequência variável, por um meio cristalino que tenha sido "preparado" previamente, em condições de saturação, por um feixe forte (bastante intenso).

Outro projeto, suscitado pelo interesse de averiguar-se a presença de um acoplamento da relaxação do nível excitado, pela absorção infravermelha, com modos de vibração da rede, é o de realizar-se uma experiência simultânea de absorção IV e espalhamento Raman, na qual a possível observação da variação do sinal Raman durante a absorção IV, seria indicativo desse acoplamento.

A P Ê N D I C E

Estimamos neste apêndice a ordem de grandeza do parâmetro $\eta = \frac{\hbar^2 c}{8\pi |\mu_{01}|^2 T_1 T_2}$.

Segundo discutido no Cap. V, a condição $I_L \gg \eta$ (Eq.V.7) determina para o coeficiente de absorção $\alpha(I_L)$ uma dependência com I_L , essencialmente proporcional a I_L^{-1} (Eq. V.8). Neste regime, conforme já visto no Cap.V, a dependência da transmissão $T = I_{tr}/I_{inc}$ com a intensidade incidente $I_{inc}(=I_L(z=0))$, é do tipo $T \approx 1 - \beta/I_{inc}$ (Eq. V.9), a qual descreve convenientemente o comportamento não linear de T em função de I_{inc} , na região III de altas intensidades, observado com nossos dados experimentais (ver região III da representação gráfica à página 129).

Cálculo

Dados:

$$\hbar = 1,054 \times 10^{-27} \text{ erg seg.}$$

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/seg}$$

$$\mu_{01} = 1 \text{ debye} = 10^{-18} \text{ esu} \quad (\mu_{01} = q \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \sim 1 \text{ debye para o H}^+)$$

$$T_1 = T_2 = 11 \times 10^{-12} \text{ seg} \quad ()$$

e substituindo na expressão de η , temos

$$\eta = \frac{3,33 \times 10^{-44}}{3,03 \times 10^{-57}} \frac{\text{erg}^2}{\text{seg statc}^2 \text{cm}} \approx 10^{13} \frac{\text{erg}}{\text{segcm}^2}$$

$$\text{ou } \eta = 10^6 \frac{\text{watts}}{\text{cm}^2}$$

$$I_L \gg 10^6 \frac{\text{watts}}{\text{cm}^2} \quad (\text{A.1})$$

Para comparar este resultado com os níveis de I_L conseguidos em nossa experiência, lembremos que a potência de pico em nosso laser é da ordem de 5 kwatts e a lente de BaF_2 utilizada focaliza o feixe, sobre a amostra, num diâmetro de aproximadamente 80 μm , e portanto:

$$(I_L)_{\text{CO}_2} = \frac{5 \times 10^3}{\pi(40 \times 10^{-6})^2} \frac{\text{watts}}{\text{m}^2}$$

$$\text{ou} \quad (I_L)_{\text{CO}_2} \approx 10^8 \frac{\text{watts}}{\text{cm}^2} \quad (\text{A.2})$$

Comparando (A.1) e (A.2), confirmamos a região III, da representação gráfica Transmissão versus Intensidade à página 129, como uma região onde efetivamente já estão presentes efeitos de saturação da absorção.

R E F E R Ê N C I A S

- 1 - H. A. Weakliem, C. H. Anderson and E. S. Sabisky, Phys. Rev. B 2, 4354 (1970).
- 2 - P. A. Apanasevich, R. I. Gintoft and A. G. Makhanek, J. Appl. Spectr. 16, nº 3, 323 (1972).
- 3 - R. I. Gintof and G. A. Skripko, J. Appl. Spectrosc. 17, nº 5, 1480 (1972).
- 4 - W. Hayes, M. C. K. Wiltshire, R. Berman and P. R. W. Hudson, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 1157 (1973)
- 5 - P. R. W. Hudson and E. E. Gibbs, Aust. J. Phys. 29, 19 (1976).
- 6 - J. Wagner and S. Mascarenhas, Phys. Rev. B : Solid State Phys. 6, 4867 (1972).
- 7 - W. Hayes, M. C. K. Wiltshire, W. J. Manthey and D. S. McClure, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, L273 (1973).
- 8 - M. Schlesinger, T. Szczurek and M. C. K. Wiltshire, Can. J. Phys. 54, 753 (1976).
- 9 - M. Schlesinger and G. W. F. Drake, Can. J. Phys. 54, 1699 (1976).
- 10 - D. R. Tallant, M. P. Miller and J. C. Wright, J. Chem. Phys. 65, 510 (1976).
- 11 - C. R. A. Catlow, W. Hayes and M. C. K. Wiltshire, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, L243 (1977).
- 12 - R. E. Shamu, W. M. Hartmann and E. L. Yasaitis, Phys. Rev. 170, 822-(1968).
- 13 - S. G. Sligar and Haywood Blum, Phys. Rev. B 3, 3587 (1971)

- 14 - A. A. Maradudin and R. F. Wallis, Phys. Rev. B 2, 4294 (1970).
- 15 - J. A. Harrington, R. T. Harley and C. T. Walker, Solid State Commun. 8, 407 (1970).
- 16 - J. A. Harrington and C. T. Walker, Phys. Stat. Sol. (b) 43, 619 (1971).
- 17 - L. C. Lee and W. L. Faust, Phys. Rev. Lett. 26, 648 (1971).
- 18 - J. A. Harrington, Ph.D. Dissertation, Northwestern University, Illinois, (1971).
- 19 - J. A. Harrington and R. Weber, Phys. Stat. Sol. (b) 56, 541 (1973).
- 20 - R. Robert, S. Ragusa and M. de Souza, Phys. Rev. B , 271 (1974).
- 21 - A. Kafri, D. Kiro, S. Yatsiv and W. Low, Solid State Commun. 6, 573 (1968).
- 22 - S. D. McLaughlan and R. C. Newman, Phys. Lett. 19, 552 (1968).
- 23 - J. M. Baker, E. R. Davies and J. P. Hurrell, Proc. R. Soc. A 308, 403 (1968).
- 24 - G. D. Jones, S. Yatsiv, S. Peled and S. Rosenwark, Proceedings of the First International Conference on Localized Excitations in Solids, Edited by R. F. Wallis (Plenum Press, Inc., New York, 1968), p. 512
- 25 - G. D. Jones, S. Peled, S. Rosenwark and S. Yatsiv, Phys. Rev. 183, 353 (1969).
- 26 - R. C. Newman, Advances in Physics, 18, n^o 75, 545 (1969).

- 27 - I. T. Jacobs, G. D. Jones, K. Zďánský and R. A. Satten, Phys. Rev. B 3, 2888 (1971).
- 28 - D. N. Chambers and R. C. Newman, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 3015 (1971).
- 29 - D. N. Chambers and R. C. Newman, J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 997 (1972).
- 30 - D. N. Chambers and R. C. Newman, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 517 (1971).
- 31 - D. N. Chambers, J. Phys. C: Solid State Phys. 4; 1977 (1971).
- 32 - G. Shaefer, J. Phys. Chem. Solids 12, 233 (1960).
- 33 - I. M. Lifshitz, J. Phys. USSR 7, 215 (1943).
- 34 - I. M. Lifshitz, J. Phys. USSR 7, 249 (1943).
- 35 - I. M. Lifshitz, J. Phys. USSR 8, 89 (1944).
- 36 - R. J. Elliott, W. Hayes, G. D. Jones, H. F. MacDonald, Proc. Roy. Soc. A 289, 1 (1965).
- 37 - J. L. Hall and R. T. Schumacher, Phys. Rev. 127, 1892 (1962).
- 38 - A. A. Maradudin, E. W. Montroll and G. H. Weiss, Solid State Physics, Suppl. 3, (1963), edited by F. Seitz and D. Turnbull, New York, Academic Press.
- 39 - M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Co. (1964), Appendix B.
- 40 - A. A. Maradudin and J. Peretti, Phys. Rev. 161, 852 (1967).
- 41 - F. Legay and N. Legay - Sommaire, C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. 259, 99, (1964).

- 42 - C. K. N. Patel, W. L. Faust and R. A. McFarlane, Bull. Am. Phys. Soc. 9, 500 (1964).
- 43 - C. K. N. Patel, Phys. Rev. Lett. 12, 588 (1964).
- 44 - C. K. N. Patel, Phys. Rev. 136 A, 1187 (1964).
- 45 - C. K. N. Patel, Phys. Rev. Lett. 13, 617 (1964).
- 46 - C. K. N. Patel, Appl. Phys. Lett. 7, 15 (1965).
- 47 - N. Legay-Sommaire, L. Henry and F. Legay, C. r. Hebd. Séanc. Acad. Sci. 260, 3339 (1965).
- 48 - J. A. Howe, Appl. Phys. Lett. 7, 21 (1965).
- 49 - G. Moeller and J. D. Rigden, Appl. Phys. Lett. 7, 274 (1965).
- 50 - C. K. N. Patel, P. K. Tien, J. H. McFee, Appl. Phys. Lett. 7, 290 (1965).
- 51 - G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules 80, (1950).
- 52 - B. Lavarini, H. Brunet, C. Frapard, P. Laures, M. Michon et M. Neubaeur.
- 53 - A. Stamatovic and G. J. Schulz, Phys. Rev., 188, 213-216 (1969).
- 54 - G. J. Schulz, Phys. Rev. 135, A988 (1964).
- 55 - J. E. Morgan and H. I. Schiff, Can. J. Chem. 41, 903 (1963).
- 56 - H. Statz, C. L. Tang and G. F. Koster, J. Appl. Phys. 37, 4278 (1966).
- 57 - P. K. Cheo and H. G. Cooper, J. Quantum Electronics 3, 79 (1967).

- 58 - C. K. N. Patel, IV Quantum Electronics Conference, Phoenix, Arizona; April 11-14, 1966, Paper 2A - 2; Proceedings of the XVI Annual Meeting of Societ  Chimie Physique, May-June, (1966), published in J. Chim. Phys. 64, 82 (1967).
- 59 - N. N. Sobolev e V. V. Sokovikov, Soviet Physics Uspekhi, 10, n  2, 153 (1967).
- 60 - L. C. Lee, M. Gundersen and W. L. Faust, Optics Communications 1, n  6, 291 (1970).
- 61 - G. Moeller and J. D. Rigden, Appl. Phys. Lett. 8, 69 (1966).
- 62 - C. Meyer, P. Pinson, C. Rossetti and P. Barchewitz, Publica  o interna.
- 63 - L. C. Lee and W. L. Faust, Optics Communications 2, n  3, 111 (1970).
- 64 - T. J. Manuccia and G. J. W lga; Second Conference on Chemical and Molecular Lasers (Digest), 57, (1969).
- 65 - S. P. S. Porto and A. Yariv, Proceed. Intern. Conf. Quant. Electronics, Paris, (1963).
- 66 - Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes, P. G. Klemens, Solid State Physics, Adv. in Research and Appl. vol. 7, pg. 47, Academic Press. Inc. (1968).
- 67 - Introduction to Solid State Physics, C. Kittel, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc. N. Y., pg. 263.